



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Mecánica

**PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES
METÁLICAS NO CRISTALINAS**



Memoria i Anexos

| | |
|----------------------|----------------------|
| Autor: | Daniel Soriano Araez |
| Director: | Eloi Pineda Soler |
| Convocatoria: | Mayo 2019 |

Resum

Els vidres son materials sòlids amb estructura no cristal·lina. En el cas dels metalls, els quals tenen habitualment una estructura cristal·lina definida i compacte, cal sotmetre'ls a refredaments molt ràpids, partint del seu estat líquid a alta temperatura, per tal d'aconseguir la vitrificació en estat amorf i evitar la nucleació de centres cristal·lins. En aquest document es tracten aquests materials: els vidres metàl·lics.

S'ha demostrat que les propietats d'aquests materials son ben diferents a les dels aliatges metàl·lics convencionals amb estructura interna cristal·lina. En aquest treball s'estudia un vidre metàl·lic amb contingut de Pal·ladi. A partir d'assajos dinàmics d'espectroscòpia mecànica i relaxació mecànica (DMA), on s'aplica una deformació micromètrica, i comparant-ho amb resultats a escala molecular, mitjançant dispersió de rajos X coherents (*X-Ray Photon Correlation Spectroscopy* - XPCS), es desitja establir una relació entre la dinàmica de relaxació macroscòpica i la dinàmica microscòpica, tenint en compte la variació d'aquestes en relació a la temperatura i el temps.

El resultat principal d'aquest estudi és la descripció, en gran detall, del procés de relaxació del $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ en funció de la temperatura, l'estat d'envelliment i la força aplicada. Per a diferents valors d'aquests paràmetres s'ha obtingut el temps mitjà de relaxació, així com la forma de la funció de relaxació, que dona informació sobre la distribució de temps implicada en el procés. D'aquest estudi també se n'extreu que la mobilitat atòmica, mesurada per XPCS, controla la dinàmica macroscòpica de relaxació d'una força mecànica a temperatures properes a la transició vítria. D'altra banda, a temperatures més baixes, semblaria que la dinàmica atòmica, mesurada per XPCS, mostra temps característics molt més petits que els temps de relaxació mecànica, indicant que la relaxació d'una força externa necessita activar algun mecanisme addicional que té una escala de temps característica més llarga.

En les seves conclusions, aquest projecte obre diferents possibilitats d'estudi que poden portar a entendre millor el comportament de relaxació del vidre metàl·lic analitzat. Una d'aquestes propostes és la de variar els paràmetres d'anàlisi emprats en els assajos de DMA, per a obtenir resultats que no s'han aconseguit amb aquest estudi. Una altra proposta consisteix en estudiar una funció d'ajust que permeti, per a temperatures inferiors als 500K, modelar un procés de relaxació en què la força no tendeixi a zero, permetent tenir en compte la contribució de la deformació elàstica que no pot ser relaxada en aquestes temperatures.

Resumen

Los vidrios son materiales sólidos con estructura no cristalina. En el caso de los metales, los cuales tienen habitualmente una estructura cristalina definida y compacta, es necesario someterlos a enfriamientos muy rápidos, partiendo de su estado líquido a alta temperatura, por tal de alcanzar la vitrificación en estado amorfo y evitar la nucleación de centros cristalinos. En el presente documento se tratan dichos materiales: los vidrios metálicos.

Se ha demostrado que las propiedades de estos materiales son altamente diferentes en comparación con las aleaciones convencionales con estructura interna cristalina. En éste trabajo se estudia un vidrio metálico con contenido de Paladio. A partir de ensayos dinámicos de espectroscopia mecánica y relajación mecánica, donde se aplica una deformación micrométrica, y comparándolo con resultados a escala molecular, mediante dispersión de rayos X coherentes (*X-Ray Photon Correlation Spectroscopy* - XPCS), se desea establecer una relación entre la dinámica de relajación macroscópica y la dinámica microscópica, teniendo en cuenta la variación de éstas, relacionándolo con la evolución de la temperatura y el tiempo.

El resultado principal de éste estudio consiste en la descripción, muy detallada, del proceso de relajación del $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ en función de la temperatura, el estado de envejecimiento y la fuerza aplicada. Para diferentes valores de estos parámetros se ha obtenido el tiempo medio de relajación, así como la forma de la función de relajación, la cual aporta información sobre la distribución de tiempo implicada en el proceso. De éste estudio también se extrae que la movilidad atómica, medida con XPCS, controla la dinámica macroscópica de relajación de una fuerza mecánica a temperaturas cercanas a la transición vítrea. Por otro lado, a temperaturas más bajas, parece que la dinámica atómica, medida por XPCS, muestra tiempos característicos mucho más pequeños que los tiempos de relajación mecánica, indicando que la relajación en un material que recibe una fuerza externa necesita activar algún tipo de mecanismo adicional, controlado por una escala de tiempo característica más larga.

En sus conclusiones, éste proyecto abre diferentes posibilidades de estudio que pueden ayudar a entender mejor el comportamiento de relajación del vidrio metálico analizado. Una de éstas propuestas consiste en variar los parámetros de análisis utilizados en los ensayos DMA, para obtener resultados que no se hayan podido hallar en éste estudio. Otra propuesta consiste en estudiar una función de ajuste que permita, para temperaturas inferiores a los 500K, modelar un proceso de relajación en el que la fuerza no tienda a cero, permitiendo tener en cuenta la contribución de la deformación elástica que no permite culminar la relajación en dichas temperaturas.

Abstract

Glasses are solid materials showing absence of crystalline structure. In the case of metals, which usually have defined and compact crystalline structures, it is necessary to quench them at high cooling rates, starting from the liquid state at high temperature, in order to avoid crystallization and generate an amorphous solid. This document is about this kind of materials: Metallic Glasses.

The properties of this kind of materials are highly different from the ones found in conventional alloys with crystalline structure. This work is focused on a metallic glass with Palladium content. Using experiments based on mechanical relaxation, where a micrometric elongation is applied, and comparing them with the microscopic relaxation determined using X-Ray Photon Correlation Spectroscopy (XPCS), we discuss the relation between macroscopic and microscopic relaxation dynamics for different temperatures and aging states.

The main result shown in this document is a detailed characterization of the mechanical relaxation process of the $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ glass, as function of temperature, aging state and applied force. Using different values of these parameters, it was possible to obtain the average relaxation time as well as the shape of the relaxation function, which gives information on the distribution of relaxation times of the material. From these results, it can be deduced that the atomic mobility, measured by XPCS, dominate the macroscopic relaxation dynamics when the material is close to glass transition temperatures. Otherwise, at lower temperatures, it seems that atomic-scale dynamics have smaller relaxation times than the ones measured by mechanical relaxation, indicating that the macroscopic relaxation, induced by an external force, necessarily implies the activation of additional mechanisms which have longer characteristic times.

In the conclusions of this project there are proposed different studies as future work. Among these proposals, one of them is to continue the characterization of the mechanical relaxation, probing new values of the experimental parameters, which, in this work, there was no opportunity to perform. Another important future work is to improve the analysis of the relaxation experiments for temperatures below 500K, using a new fitting function that could better approach the experimental measurements and that includes the presence of a remnant elastic deformation contribution that is not relaxed at these temperatures.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero manifestar que me he sentido muy afortunado de poder trabajar en éste proyecto tan interesante y lleno de incógnitas por descubrir; por ello, deseo mostrar mi mayor agradecimiento al director de éste proyecto, el Dr. Eloi Pineda. Gracias a él, he podido desarrollar éste trabajo resolviendo todas mis dudas, y he podido adquirir mucho conocimiento en el campo de los vidrios metálicos y en la operativa de laboratorio, aunque siempre queden cosas por aprender. Le quiero agradecer su paciencia y todo el tiempo que ha invertido en ayudarme e indicarme el camino correcto.

Le quiero dar las gracias a todo el equipo del *Grup de Caracterització de Materials* de la UPC por permitirme utilizar los aparatos de laboratorio y ayudarme, puntualmente, cuando lo he necesitado. Y agradecer a los compañeros del *Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria multiescala de Barcelona* su amabilidad, profesionalidad y rapidez en los análisis de las muestras realizados para éste proyecto. También ha sido muy constructivo poder compartir sala de estudio con otros investigadores, a los que agradezco las conversas que hemos tenido y haber podido aprender de ellos.

Quiero agradecer a Marçal su ayuda con la confección de las gráficas utilizando el lenguaje de programación Python; pude entender mejor cómo operar con los programas de ejecución de dicho lenguaje, y aprender a dominarlo de una manera básica pero efectiva. Asimismo, le quiero dar las gracias a mis amigos de siempre y a los compañeros de universidad, simplemente por estar ahí cuando se les necesita.

También agradecer a mi pareja y a mi familia todo su apoyo, por haber creído en mí y por animarme en todas mis decisiones, a veces correctas y a veces erróneas.

Finalmente, agradecer la financiación de éste estudio. Los recursos experimentales utilizados en este trabajo se han financiado mediante el proyecto MINECO FIS2017-82625-P, Gobierno de España y el proyecto AGAUR 2017SGR0042, Generalitat de Catalunya.

Glosario

En este documento aparecerán de manera muy recurrente diferentes términos que, con el fin de agilizar la escritura y hacer el texto más comprensible, se han abreviado con siglas o con abreviaciones. A continuación, se muestra la relación, por orden alfabético, de dichos términos:

| Siglas / Símbolo | Significado | Descripción |
|------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|
| B | Parameter VFT (function) | Parámetro VFT (función) |
| BMG | Bulk Metallic Glass | Vidrio metálico macizo |
| DMA | Dynamic Mechanical Analysis | Espectroscopia mecánica |
| f | Frequency | Frecuencia |
| F | Force | Fuerza |
| G | Gibbs free energy | Energía libre de Gibbs |
| GFA | Glass Forming Ability | Habilidad de formación vítrea |
| H | Enthalpy | Entalpia |
| H | Magnetic field | Campo magnético |
| J | Remnant magnetization | Magnetización remanente |
| KWW | Kohlrausch-Williams-Watts (function) | Kohlrausch-Williams-Watts (función) |
| LRO | Long Range Order | Orden de largo alcance |
| m | Fragility | Fragilidad |
| p | Pressure | Presión |
| Rc | Critical cooling rate | Velocidad de enfriamiento crítica |
| S | Entropy | Entropía |
| SEM | Scanning Electron Microscope | Microscopio electrónico de rastreo |
| SRO | Short Range Order | Orden de corto alcance |
| T | Temperature | Temperatura |
| t | Time | Tiempo |
| Tau (τ) | Relaxation | Velocidad de relajación |
| T_g | Glassy Temperature | Temperatura de transición vítrea |
| T_{liq} | Liquidus temperature | Temperatura de líquidus |
| T_m | Melting temperature | Temperatura de fundición |
| T_o | Parameter VFT (function) | Parámetro VFT (función) |
| T_{rg} | Reduced T_g | T_g reducida |
| TTT | Time-Temperature-Transformation | Tiempo-Temperatura-Transformación |
| T_x | Crystallization temperature | Temperatura de cristalización |

| Siglas / Símbolo | Significado | Descripción |
|------------------|---------------------------------------|---|
| U | Internal energy | Energía interna del material |
| UMG | Ultra-stable Metallic Glass | Vidrio metálico ultra-estable |
| V | Volume | Volumen |
| VFT | Vogel Fulcher Tamman (function) | Vogel Fulcher Tamman (función) |
| XPCS | X-Ray Photon Correlation Spectroscopy | Dispersión de rayos X coherentes |
| XRD | X-ray diffraction | Difracción de rayos X |
| Zc | Thickness | Espesor |
| α | Alpha | Alfa: Relajación primaria |
| β | Beta | Beta: Relajación secundaria/parámetro KWW |
| ϵ | Elongation | Elongación |
| η | Viscosity | Viscosidad |
| Υ | GFA parameter | Parámetro GFA |

Índice

| | |
|--|------------|
| RESUM | I |
| RESUMEN | II |
| ABSTRACT | III |
| AGRADECIMIENTOS | IV |
| GLOSARIO | V |
| 1. PREFACIO | 1 |
| 1.1. Origen del trabajo | 1 |
| 1.2. Motivación | 2 |
| 1.3. Requerimientos previos..... | 2 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 5 |
| 2.1. Objetivos del trabajo..... | 5 |
| 2.2. Alcance del trabajo | 6 |
| 3. TEORÍA DE LOS VIDRIOS METÁLICOS | 7 |
| 3.1. Historia | 7 |
| 3.2. Principios físicos | 9 |
| 3.2.1. Procedimiento de obtención del vidrio metálico | 10 |
| 3.2.2. Glass Forming Ability (GFA) | 12 |
| 3.2.3. Estados de un vidrio: envejecimiento, rejuvenecimiento y memoria..... | 16 |
| 3.3. Propiedades | 19 |
| 3.3.1. Propiedades Mecánicas..... | 19 |
| 3.3.2. Propiedades magnéticas | 22 |
| 3.3.3. Otras propiedades | 24 |
| 3.4. Aplicaciones | 25 |
| 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 27 |
| 4.1. Producción de aleaciones | 27 |
| 4.2. Difracción de rayos X (XRD) | 31 |
| 4.3. Microscopio electrónico de rastreo (SEM) | 32 |
| 4.4. Espectroscopia mecánica (DMA) | 35 |
| 4.5. Dispersión de rayos X coherentes (XPCS)..... | 43 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 5. | DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 47 |
| 5.1. | Difracción de rayos X (XRD) | 47 |
| 5.2. | Microscopio electrónico de rastreo (SEM)..... | 48 |
| 5.3. | Espectroscopia mecánica (DMA)..... | 52 |
| 5.4. | Dispersión de rayos X coherentes (XPCS)..... | 64 |
| 6. | ANÁLISIS DEL IMPACTO AMBIENTAL | 69 |
| 7. | CONCLUSIONES | 71 |
| 8. | ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROYECTO | 75 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 77 |
| | ANEXO A: ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS I ECUACIONES | 83 |
| A1. | Índice de figuras..... | 83 |
| A2. | Índice de tablas..... | 87 |
| A3. | Índice de ecuaciones | 88 |
| | ANEXO B: RELACIÓN DE ENSAYOS REALIZADOS CON DMA | 89 |
| | ANEXO C: PROTOCOLO Y RESULTADOS XPCS EXPERIMENTALES | 93 |
| | ANEXO D: PROTOCOLO Y RESULTADOS DMA EXPERIMENTAL | 95 |

1. Prefacio

El estudio de materiales es una carrera de fondo. En el caso de los vidrios metálicos, a pesar de ser una clase de materiales aún poco difundida en aplicaciones para la ingeniería, han sido objeto de estudios muy extensos desde hace unas décadas, siendo actualmente un campo de investigación muy activo en la ciencia de materiales. Sin embargo, todavía presentan incógnitas y problemas que solventar para facilitar sus posibles aplicaciones y mejorar los métodos de fabricación.

El metal no cristalino tratado en éste estudio tiene base de Paladio y, a pesar de su alto precio por considerarse un metal escaso y por tener aplicaciones en sectores como el de la automoción, se trata de un material con el que se puede experimentar muy cómodamente. Esto es así porque el Paladio tiene un bajo punto de fusión, en determinadas aleaciones es relativamente fácil de producir en estado amorfo y difícilmente se oxida. Se ha trabajado en el laboratorio mediante ensayos de relajación, que permiten caracterizar la dinámica molecular de la estructura interna.

El proyecto de laboratorio presentado a continuación se apoya en los trabajos desarrollados previamente por mi mentor y director de proyecto, el Dr. Eloi Pineda, los cuales se pueden consultar en la bibliografía.

1.1. Origen del trabajo

Durante los dos últimos años de carrera he sido consciente de que debía determinar un campo en el que dirigir mis esfuerzos de cara hacia el trabajo de final de grado. Coincidiendo con el último año de mis estudios en la universidad, realicé prácticas en una empresa de automoción, en el departamento de Elementos Finitos, como técnico especializado en CAE. La idea inicial era la de seguir dicho camino, puesto que recibí una formación al respecto y empezaba a comprender y a dominar las características básicas de los programas de cálculo estructural, pero no sentía placer con ello. No obstante, en la misma empresa, existe un departamento de ensayos donde pude ver cómo se estudiaban modelos físicos. Allí descubrí que me gusta trabajar sobre resultados reales de muestras, a pesar de las complicaciones que esto puede presentar, y no sobre datos simulados teóricamente.

Contacté con el Dr. Eloi Pineda, el cuál ofrecía la posibilidad de realizar un trabajo en laboratorio, y, después de entrevistarme con él, escuchar su propuesta y leer diferentes artículos sobre los vidrios no cristalinos y sus características, me decidí a desarrollar éste proyecto que me resultó tan interesante.

1.2. Motivación

El hecho de realizar ensayos implica, por lo menos, la necesidad de adquirir un criterio propio en el campo trabajado, la solución de problemas no previstos y lidiar con aquello que pueda parecer ambiguo, además de aprender a analizar resultados y comprender las dinámicas de los mismos. Tanto es así, que la motivación para llevar a cabo éste trabajo, en primer lugar, es la de desarrollar las competencias básicas relacionadas con la investigación e introducirme en éste campo por vez primera.

En segundo lugar, cabría destacar la posibilidad de trabajar con máquinas de ensayo en un laboratorio. Esto permite adquirir los hábitos de respetar los procedimientos para obtener resultados comparables y contrastables; además, al trabajar en un laboratorio, se tiene la oportunidad de hablar con otros investigadores y obtener otros puntos de vista sobre un mismo asunto, si los resultados no salen como se esperan. Éste hecho ha sido también una motivación para desarrollar éste trabajo, puesto que deseo trabajar realizando ensayos en el futuro.

Finalmente, una vez introducido en el tema, surgió una nueva motivación, la cual fue descubrir las peculiaridades y motivos del comportamiento y propiedades de los materiales a tratar. El campo de los vidrios metálicos era algo desconocido para mí y, en seguida, me llamó la atención. A pesar de que los métodos de producción son todavía algo limitados, sus aplicaciones podrían ser infinitas en un futuro.

Así pues, la motivación para el desarrollo de éste trabajo se podría resumir en una palabra: Curiosidad. La curiosidad de no quedarse en lo conocido, la curiosidad de querer aprender algo nuevo, y la curiosidad de querer emprender nuevos retos.

1.3. Requerimientos previos

Tratándose de un tema desconocido para mí, ha sido necesario refrescar los principios básicos de la ciencia de materiales y cómo se comportan las estructuras internas con los diferenciales de temperatura. Además, una introducción al campo de los vidrios metálicos fue necesaria para comprender su comportamiento.

Por otro lado, al no tener bagaje en el laboratorio, fue necesaria una introducción sobre cómo tratar los equipos, sus suministros y cómo manipular el diferente software para obtener resultados de una manera satisfactoria.

Finalmente, fue necesario adquirir unas habilidades básicas de programación con el programa Python, para la realización de ajustes de modelos teóricos a los datos experimentales y para la confección de las gráficas resultantes.

***** PÁGINA EN BLANCO *****



2. Introducción

Desde el año 1960, cuando tuvo lugar la producción del primer metal con estructura amorfa, se ha investigado mucho sobre las propiedades características de éstos y su comportamiento cuando se someten a diferentes condiciones. El descubrimiento de diferentes metales que se podían tratar cómo amorfos ha sido muy escalonado, así que la investigación al respecto y sus posibles aplicaciones todavía están siendo desarrolladas.

Los artículos en los que se basa éste trabajo tratan sobre las dinámicas de relajación del vidrio metálico cuándo éste es sometido a una tensión repentina[1,2]y sobre la inestabilidad de dichos metales, lo que les hace buscar el equilibrio de manera natural, viendo modificadas sus propiedades a lo largo del tiempo[3,4].Se ha desarrollado un trabajo en la misma línea de investigación que en los artículos mencionados, aunque variando el material, puesto que cada material reaccionará con unos valores distintos según los elementos que lo compongan.

2.1. Objetivos del trabajo

En éste trabajo, fruto de la experimentación con un vidrio metálico en forma de cintas de espesor delgado, se han propuesto diferentes objetivos:

De manera intrínseca al desarrollo del trabajo, aprender a manipular la maquinaria necesaria de manera correcta, para las características del proyecto, y entender su funcionamiento, son puntos clave de los objetivos del proyecto. Por otro lado, el tratamiento de los datos y la elaboración de pesquisas y conclusiones son otros puntos importantes para poder proceder correctamente con los resultados de los experimentos.

De manera adicional al desarrollo del trabajo, también son objetivos importantes la transformación de los resultados en gráficas y datos de fácil comprensión, para poder explicar de manera visual los resultados del proyecto. Además, dado que se trata de un proyecto donde el acompañamiento del director ha sido importante, se podría considerar que mantener un canal de comunicación claro y directo con el mentor es un objetivo igual de remarcable.

En cuanto a los objetivos relativos al mismo proyecto, se desea establecer una correlación; ésta tendrá, como protagonistas, los resultados dinámicos mecánicos y los resultados fruto de un análisis de la dinámica de la estructura interna.

Los resultados dinámicos mecánicos serán los obtenidos mediante ensayos de relajación, donde se aplican fuerzas de tracción, mientras que los análisis de estructura interna tienen lugar en un acelerador de partículas, o sincrotrón, mediante la interacción entre el material y rayos X coherentes.

2.2. Alcance del trabajo

Puesto que se trata de un proyecto final de grado, y teniendo lugar en un laboratorio, era conocido que la extensión del trabajo no podía abarcar todos los aspectos analizables de los vidrios metálicos. Tanto es así que se ha planteado el trabajo en diferentes partes: el planteamiento de la teoría tratada, los análisis realizados en laboratorio y los resultados y conclusiones. Se ha tratado de desarrollar cada aspecto importante sólo en los puntos que conciernen a éste proyecto, tratando de no profundizar en más información de la necesaria para entender y desarrollar éste documento.

Respecto a los datos tratados en el proyecto, mientras que los datos obtenidos relativos a los análisis dinámicos mecánicos han sido hallados mediante experimentación directa, los datos de los análisis de la dinámica molecular (sincrotrón) han sido facilitados por el director del proyecto, procedentes de un estudio anterior (ver anexo C).

Finalmente, los límites del trabajo los han marcado el conocimiento adquirido hasta el final de los experimentos, puesto que se trata de un asunto muy amplio en materia y donde todavía es posible investigar muchos aspectos que escapan del alcance de éste proyecto.

3. Teoría de los vidrios metálicos

Los vidrios metálicos son metales con estructura interna amorfa. Éste hecho provoca que sus propiedades, a temperatura ambiente, varíen sustancialmente, mostrando un incremento de las resistencias a compresión y tracción, del límite de fluencia y un aumento de flexibilidad, entre otros. Teniendo en cuenta que, para su elaboración, el material debe enfriarse a velocidades muy elevadas, su fabricación se reduce a geometrías con alguna dimensión ‘pequeña’, tal como cintas o barras con gruesos entre las decenas de micras y los milímetros. De éste modo, durante años, científicos e investigadores han estudiado los metales amorfos con el objetivo de encontrar métodos de producción eficaces y aplicaciones interesantes para esta familia de materiales.

A continuación, se introducen los conceptos esenciales para comprender qué son los vidrios metálicos. Además, también se muestra su comportamiento en diferentes situaciones y porqué resultan tan interesantes para aplicaciones en distintos campos.

3.1. Historia

La primera publicación acerca de un vidrio metálico tiene lugar en 1960, por W. Klement Jr, R.H. Willens y P. Duwez[5]. Consideraron la premisa que, forzando velocidades de enfriamiento altas, un metal podría evitar la formación de una estructura cristalina en su paso del estado líquido al sólido; de éste modo desarrollan el primer vidrio metálico en su laboratorio de Caltech, en California, USA. Se sirvieron de una aleación de metal noble de composición $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$, la cual se enfrió a una velocidad de entre 10^5 - $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, sobre una placa de metal refrigerado. A pesar de que el material mostró inestabilidades, los buenos resultados abrieron la puerta a la investigación de dichos materiales.

A partir de éste descubrimiento, se hallaron muchas combinaciones con base metálica que podían formarse de manera amorfa, y hubo muchos avances en el campo de los vidrios metálicos. No obstante, faltaba comprender los condicionantes para que la formación de estructuras amorfas tuviera lugar con éxito, puesto que la mayoría de metales, incluso sujetos a enfriamientos extremadamente rápidos, no eluden la cristalización. Esto definía que existía una relación entre la velocidad de enfriamiento y la composición de las aleaciones [6].

En el año 1976 tuvo lugar un gran salto en respecto a la investigación de los vidrios metálicos. Se publicó la creación de un sistema de enfriamiento rápido: la máquina de templado giratorio (en inglés: Melt Spinner)[7]. Con dicho sistema, fue posible de una forma relativamente simple enfriar los metales desde su estado líquido a sólido a velocidades de entre 10^3 y $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, y obtener cintas continuas con espesores de entre 10 y 100 μm . Aun así, los vidrios metálicos obtenidos seguían

limitados por la morfología de las muestras, siempre en forma de cinta o hilo; el interés en la investigación se mantenía, aunque sus aplicaciones eran limitadas.

Gracias a dicho sistema de producción se pudo estudiar diferentes variables desconocidas hasta el momento, y se empezó a trabajar con aleaciones no sólo binarias, sino con tres o más componentes. Se investigó extensamente la capacidad del material para formarse en estado vítreo (Glass Forming Ability [GFA]), y se determinó que los materiales con mejores GFA son composiciones ternarias o de más componentes, en las que el tamaño atómico de sus elementos debe mantener una relación determinada [8]. Además, se estima también que los materiales con mejor GFA son los que tienen composiciones cercanas a puntos eutécticos, donde la temperatura de fusión es comparativamente baja y, por lo tanto, más cercana a la temperatura de vitrificación[9].

A partir de éste desarrollo, el hecho de conocer cómo realizar los enfriamientos para obtener vidrios metálicos, hizo posible el desarrollo de otras técnicas para obtener metales amorfos. Así pues, en 1982, los investigadores A. J. Drehman, A. L. Greer y D. Turnbull materializan, con éxito, el primer Vidrio Metálico Voluminoso (en inglés, Bulk Metallic Glasses [BMG]) de manera intencionada, el cual podía tener forma de barra con milímetros o centímetros de diámetro, y podía ser trabajado mecánicamente[10]; así pues, se trata de metales amorfos macizos. A partir de éste punto, las aplicaciones de los vidrios metálicos son una realidad y la aparición de diferentes composiciones de BMGs aumenta de repente.

| BMG system | Years | BMG system | Years |
|--|-------|----------------------------|-------|
| Pd-Cu-Si | 1974 | Co-(Al, Ga)-(P, B, Si) | 1996 |
| Pt-Ni-P | 1975 | Fe-(Zr, Hf, Nb)-B | 1996 |
| Au-Si-Ge | 1975 | Co-Fe-(Zr, Hf, Nb)-B | 1996 |
| Pd-Ni-P | 1982 | Ni-(Zr, Hf, Nb)-(Cr, Mo)-B | 1996 |
| Mg-Ln-Cu (Ln = lanthanide metal) | 1988 | Ti-Ni-Cu-Sn | 1998 |
| Ln-Al-TM (TM = group transition metal) | 1989 | La-Al-Ni-Cu-Co | 1998 |
| Zr-Ti-Al-TM | 1990 | Ni-Nb | 1999 |
| Ti-Zr-TM | 1993 | Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B) | 1999 |
| Zr-Ti-Cu-Ni-Be | 1993 | Zr-based glassy composites | 1999 |
| Nd(Pr)-Al-Fe-Co | 1994 | Zr-Nb-Cu-Fe-Be | 2000 |
| Zr-(Nb, Pd)-Al-TM | 1995 | Fe-Mn-Mo-Cr-C-B | 2002 |
| Cu-Zr-Ni-Ti | 1995 | Ni-Nb-(Sn, Ti) | 2003 |
| Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge) | 1995 | Pr(Nd)-(Cu, Ni)-Al | 2003 |
| Pd-Cu(Fe)-Ni-P | 1996 | | |

Tabla3.1. Diferentes composiciones de BMG y su año de creación 1974-2003[11].

Durante los años '90 y la década del 2000 varios centros de investigación descubren vidrios metálicos que presentan buenas GFA (ver Tabla 3.1) y potenciales aplicaciones, y los registran con nombres comerciales. Un caso es el del Vitreloy 1, aleación con base de Zirconio, registrado por la NASA en

1992 con la intención de desarrollar aplicaciones aeronáuticas, siendo reportado por A. Peker y W. L. Johnson en el laboratorio de Caltech, USA[12].

Desde la década del 2000, hasta los días de hoy, aparecen nuevas aleaciones cada vez más estables. Se empiezan a estudiar las composiciones con base de acero, las cuales despertaban mucho interés, pero eran complicadas de tratar debido a su baja GFA. En 2004 se consigue crear, por vez primera, en el Oak Ridge National Laboratory, un BMG a partir de acero [13]. Se trata de un descubrimiento importante debido a que estos nuevos aceros muestran interesantes diferencias en sus propiedades magnéticas, físicas y mecánicas, además de mostrar una elevada estabilidad.

En la actualidad se siguen investigando éstos materiales y sus métodos de producción, y cómo manipularlos para tratar de economizar su fabricación en diferentes aplicaciones. A pesar de que, en muchos de ellos, se han demostrado ventajas sustanciales en sus propiedades, es continua la búsqueda de más aleaciones vítreas y el estudio de su comportamiento en diferentes situaciones, como en el caso de sufrir un envejecimiento debido al trabajo en condiciones adversas de temperatura.

Es así como se buscan materiales con alta estabilidad, que no se vean afectados por las fluctuaciones de temperatura, ya que, si esto sucede, pueden variar sustancialmente sus propiedades provocando consecuencias catastróficas en sus aplicaciones. Por ello se estudia el fenómeno del “aging”, o envejecimiento, en dichas aleaciones, y se investigan los metales vítreos que pueden minimizar su efecto, o incluso evitarlo, siendo llamados vidrios metálicos ultra-estables (Ultrastable Metallic Glasses [UMG]) [14,15].

3.2. Principios físicos

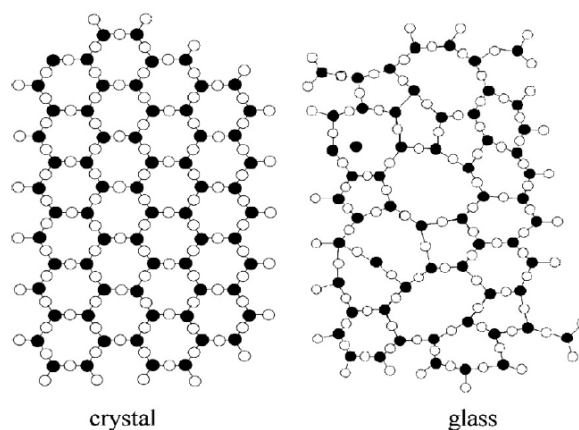


Figura3.1. Ejemplo de estructura molecular cristalina y vítrea en el caso de un vidrio convencional de óxido de silicio[16].

La característica principal de los vidrios reside en la presentación de una estructura molecular desordenada, tal y como muestra la figura 3.1. Dicha estructura amorfa se encuentra cuando la transición de un material entre el estado líquido y el estado sólido tiene lugar con una velocidad suficientemente elevada como para evitar la creación de núcleos cristalinos.

Al no poder desarrollarse la nucleación cristalina, la estructura interna continua siendo la de un líquido, aunque sea ya un material sólido[17]. Como en los líquidos, la estructura puede mostrar un cierto orden a corto y medio alcance, u orden local, debido a las restricciones de empaquetamiento de los átomos o moléculas derivadas de sus tamaños, formas e interacciones, pero en su conjunto es completamente amorfa y homogénea más allá de la escala nanométrica; de éste modo se dice que la estructura tiene un orden a corto alcance (Short Range Order) y carece de un orden a largo alcance (Long Range Order), ya que su orden sólo se extiende a zonas muy pequeñas del orden de 5 a 15 veces la distancia intermolecular[18–20].

3.2.1. Procedimiento de obtención del vidrio metálico

El procedimiento teórico para obtener un metal con estructura interna vítrea consta de diferentes pasos. En primer lugar, es necesario establecer la composición y las cantidades en cada elemento de la aleación que aseguren un producto final con alta facilidad por formarse en estado vítreo; éste importante detalle se considera unos párrafos más adelante, cuando se trata el concepto de la GFA. A continuación, la materia prima sólida, en forma de granulado, se lleva al punto de fusión para hallar su estado líquido, donde las moléculas de su estructura se desplazan libremente y no están ordenadas. Finalmente, el metal, en estado líquido, debe enfriarse con tal rapidez que no se permita la evolución del orden cristalino de la estructura mientras el proceso tiene lugar.

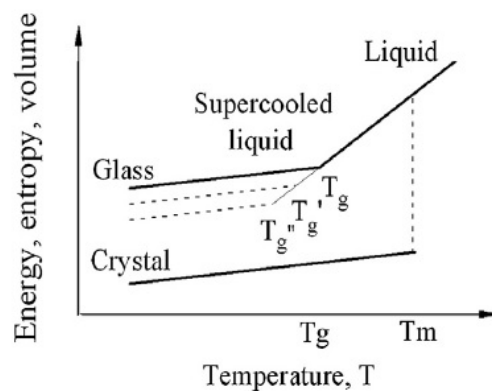


Figura3.2. Diagrama general de relación entre el estado del material, su temperatura y cualquiera de las propiedades de energía, entropía o volumen [16].

En la Figura 3.2 se muestra un esquema clásico del comportamiento en función de la temperatura de las propiedades termodinámicas de primer orden; se puede apreciar cómo, a mayor energía en el sistema, más inestable es la estructura. En el gráfico está implícita la información que, si la temperatura desciende lentamente, la nucleación tiene lugar y la sustancia pasará de un estado en la línea que representa el líquido a un estado correspondiente al cristalino. Por lo contrario, si se provoca un enfriamiento capaz de evitar que la nucleación y creación de cristales tenga lugar, entonces existirá una Temperatura de transición vítrea (Glass transition temperature - T_g), donde sucederá la solidificación del metal en estado vítreo. En este caso no habrá un salto discreto entre las propiedades del líquido y el vidrio, ya que la vitrificación es un fenómeno cinético y no una transformación de primer orden como la cristalización.

Es importante destacar que la temperatura de transición vítrea (T_g) no es un valor único para un determinado material, y su valor dependerá de la velocidad de enfriamiento con que se haya producido el vidrio en cuestión. En general, se define durante el enfriamiento del sistema como la temperatura donde las propiedades de éste se separan de la curva correspondiente al estado líquido[21]. De todas formas, se suelen determinar unos valores medios de T_g , obtenidos con velocidades de enfriamiento de 5 a 20 K·s⁻¹, que se consideran como los valores estándar para un material.

Para determinar en qué rango de velocidades de enfriamiento es necesario moverse para obtener un vidrio metálico, se realizan diagramas de Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT), también llamados “diagramas de nariz”, por su forma característica.

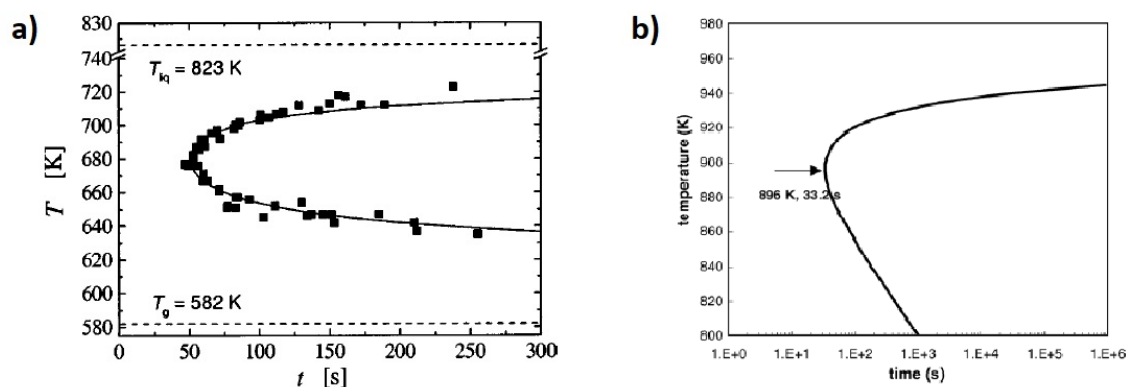


Figura3.3. Ejemplo de diagramas Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) para diferentes aleaciones de vidrios metálicos: a) Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ [22]; b) Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} [23].

En estos diagramas, tales como los de la figura 3.3, se puede ver, entre la temperatura de liquidus de cambio de fase del metal (T_{liq}) y la temperatura de transición vítrea (T_g), el tiempo requerido para el inicio de la cristalización en función de la temperatura. La idea es la de hallar una velocidad de

enfriamiento tal que se evite cruzar la zona de nucleación antes de alcanzar la T_g . Es decir, pasar de T_{liq} a T_g sin tocar la ‘nariz’ de cristalización.

En el caso A de la figura 3.3 puede verse cómo, en el enfriamiento, se partiría de una temperatura de 823K y se debería alcanzar una temperatura de 582K sin cruzar la zona punteada. Se estableció una velocidad de enfriamiento crítica (R_c) de $0,33\text{Ks}^{-1}$, puesto que se descienden 241 grados en aproximadamente 80 segundos [22]; para éste material, si se enfría más lentamente que éste valor, aparecerán núcleos cristalinos y no será totalmente amorfo.

El gráfico en el caso B trata la misma información, pero discrimina la temperatura líquida del metal y la temperatura de transición vítrea. Por el contrario, ofrece los valores de cada eje (temperatura y tiempo) en el punto más saliente de la parábola, los cuales serán críticos para evitar la cristalización. Para éste material se estableció una velocidad de enfriamiento crítica (R_c) de $1,7\text{Ks}^{-1}$ [23].

Dichos enfriamientos se realizan por métodos de templado (“quenching techniques”), donde se utilizan máquinas o sistemas sofisticados para acelerar la velocidad de enfriamiento, puesto que el temple al agua o al aceite tiene unas velocidades de enfriamiento limitadas. Algunos de estos sistemas se tratan en el apartado de Procedimientos Experimentales.

3.2.2. Glass Forming Ability (GFA)

La facilidad (habilidad) que tiene una aleación para formarse en estado vítreo es el concepto que se denomina Glass Forming Ability (GFA). Éste hecho, de tener menor o mayor tendencia a evitar la cristalización, es un fenómeno que se estudia desde hace bastante tiempo, puesto que abre la puerta a conocer qué aleaciones son más propensas a ofrecer vidrios estables [24]. Aun así, se trata de un criterio un tanto abierto, puesto que hay diferentes maneras de estimarlo y puede variar según el procedimiento teórico y experimental realizado.

Hay distintos parámetros que valoran la estabilidad vítrea. La entalpía (H), la Temperatura (T), la Presión (p), el Volumen (V) y la Entropía (S) tienen una importancia mayor, debido a que determinan la estabilidad termodinámica de las diferentes estructuras internas [25,26]. Así pues, hay un concepto que los relaciona a todos y es la Energía libre de Gibbs (G), la cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta(U + pV) - T\Delta S \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde U es la Energía interna del material. A presión constante, condición que se cumple en la mayoría de situaciones, como cuando el material se encuentra a presión atmosférica, el valor de la Energía de Gibbs determina qué estructura o fase es más estable. A temperaturas por debajo del

punto de fusión la disposición más estable es la cristalina. Así pues, cuanto menor sea el diferencial entre la Energía de Gibbs del estado cristalino y la Energía de Gibbs del estado líquido, mayor será la probabilidad de que la nucleación se evite y, por lo tanto, que la vitrificación tenga lugar[25].

La velocidad de enfriamiento crítica (R_c) también tiene una relación directa con la GFA, puesto que, cuánto más tiempo se dispone para alcanzar la temperatura de transición vítrea (T_g) sin generar cristalización, más posibilidades existen de garantizar la estructura amorfa en el material; así pues, a menor R_c , mejor GFA[26]. Además, éste comportamiento es debido a que la viscosidad del material aumenta con el proceso de enfriamiento, provocando que el reordenamiento atómico sea más difícil, hasta el punto que las moléculas no pueden desplazarse lo necesario para reconfigurarse en una estructura cristalina, y quedan solidificadas en el orden aleatorio típico de los líquidos.

Un procedimiento habitual para estimar la GFA en un material es mediante la Temperatura de transición vítrea reducida (Trg)[27]. Dicha Trg es el cociente entre la Temperatura de transición vítrea (T_g) y la Temperatura de fusión (T_m), tal como muestra la siguiente ecuación:

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_m} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Como más grande es este cociente, más corto es el intervalo de temperatura que debe superarse evitando la cristalización y más alta la GFA. Éste sistema de estimar la GFA es el más extendido debido a su facilidad de cálculo y a la manera intuitiva de obtener un coeficiente estimado de GFA que se aproxime a la realidad. En la publicación original, realizada por Turnbull en 1969[24], se consideraba que la T_m debía ser, en realidad, la Temperatura de liquidus del diagrama de fase del material (T_{liq}). A pesar de haber estudios que establecen una mejor correlación de resultados en la consideración de Turnbull [28], la dificultad por hallar el valor de T_{liq} en determinadas aleaciones y el hecho que la bibliografía posterior se ha apoyado en la mayoría de los casos sobre la ecuación 3.2, han hecho que se considere la aplicación de la T_m como una aproximación válida.

Respecto a la Trg , Turnbull estima que todos aquellos valores situados por encima de 2/3 se muestran en materiales que presentan bajas velocidades de enfriamiento críticas (R_c) y tienen facilidad para evitar la creación de núcleos cristalinos en el líquido en sobrefusión durante el enfriamiento desde T_m a T_g [24]. Por lo tanto, para los casos en que $Trg > 0.66$, se predice una excelente GFA.

Otro sistema muy utilizado es el que establece la siguiente ecuación, donde T_x equivale a la Temperatura de cristalización y T_g es la ya conocida Temperatura de transición vítrea [8,27,29]:

$$\Delta T_x = T_x - T_g \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Ésta formulación ofrece un resultado mayormente comparativo entre materiales, puesto que se trata de un diferencial de temperaturas. Aun así, ha demostrado discrepancias en algunas aleaciones y se considera más fidedigno el valor de T_{rg} .

Finalmente, el laboratorio de Oak Ridge, en Tennessee, USA, estableció el parámetro γ , demostrando que se trata de una estimación más ajustada de la GFA en su relación con la velocidad crítica de enfriamiento R_c [29]. Dicho cálculo sigue la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_{liq}} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

El parámetro γ muestra una mayor interacción entre variables y permite relacionar analíticamente ésta variable con la velocidad R_c y con el posible espesor de material obtenido (Z_c), aunque la facilidad de uso e intuición con el uso de la T_{rg} mantienen a ésta última como la estimación de GFA más usada en la bibliografía. La relación entre la velocidad de enfriamiento crítica y estos parámetros se puede ver en las Figuras 3.4 y 3.5.

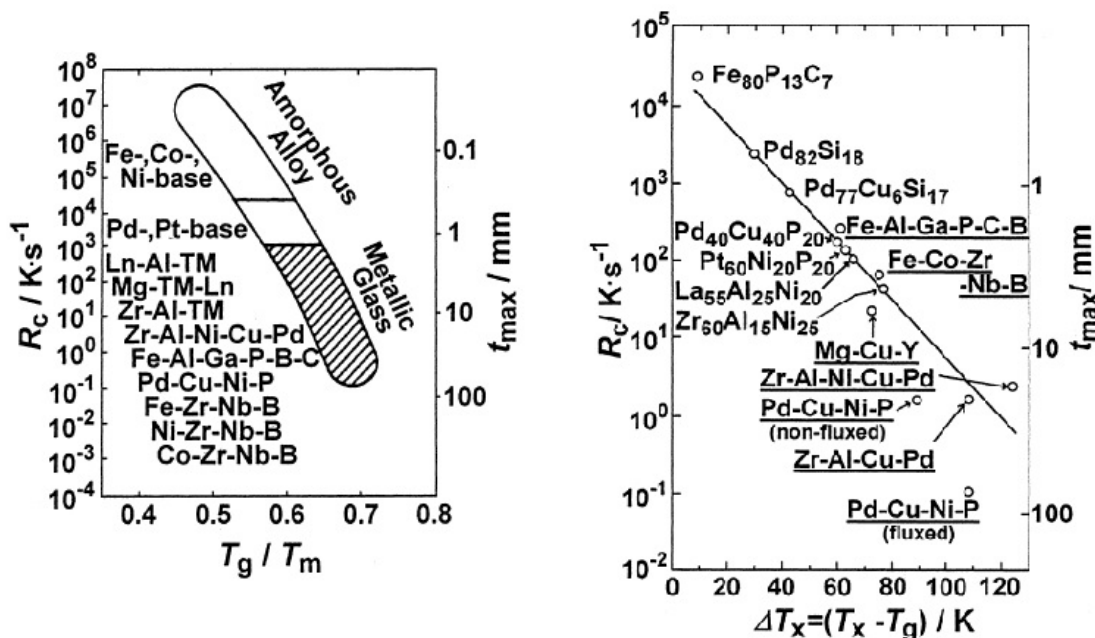


Figura 3.4. Relación entre factores T_{rg} y T_x contrastados con la velocidad de enfriamiento R_c y el espesor máximo obtenido Z_c [27].

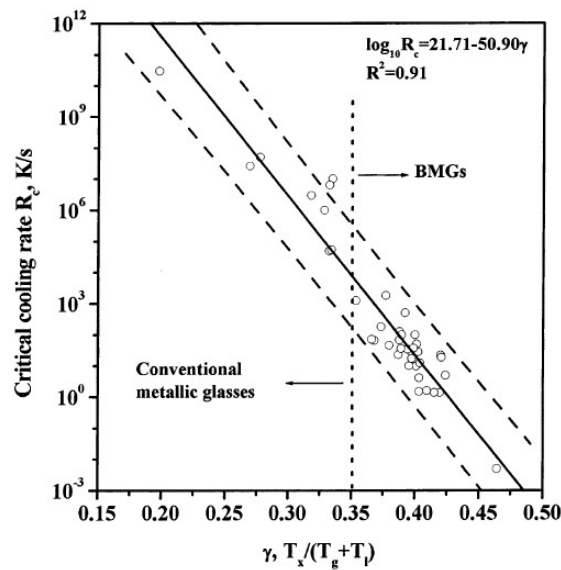


Figura3.5. Relación entre el factor γ , la velocidad de enfriamiento R_c y el espesor máximo obtenido Z_c [29].

Entendiendo los parámetros de la energía libre de Gibbs, apoyándose en las teorías de Turnbull y considerando las velocidades críticas de enfriamiento R_c , en la década de 1990, el investigador A. Inoue y su equipo establecieron las 3 normas básicas para conseguir aleaciones con elevadas GFA. Para ello, consideraban el incremento del ratio T_g/T_m [25–27].

Las 3 normas son las siguientes:

1. Aleación de múltiples componentes con, al menos, tres elementos de composición. Cuántos más elementos contenga la unidad molecular, más compleja será la estructura del cristal y, por lo tanto, más difícil será que se consiga la estabilidad y aparezca nucleación.
2. Diferencias de tamaños atómicos considerables, superiores al 12%, entre los elementos del sistema. Éste hecho provoca que los átomos más pequeños se mezclen entre los más grandes en la fase líquida, provocando un desorden estructural y, por lo tanto, un aumento de la viscosidad de la mezcla. La elevada viscosidad aumenta la GFA debido a que se restringe el espacio de los átomos para buscar su ubicación en la estructura cristalina, una vez se enfría la mezcla.
3. Las entalpías de mezcla entre los elementos constituyentes mayoritarios de la aleación deben ser negativas. De éste modo, la mezcla se forma de manera muy homogénea y se retrasa la formación de núcleos cristalinos con lo que, consecuentemente, se reduce la velocidad crítica de enfriamiento.

Inoue pudo demostrar [27] cómo las aleaciones realizadas bajo éstos parámetros mostraban mayores resistencias a la cristalización. El éxito de estas premisas también viene por el hecho de que la T_{rg} se relacionó con el punto eutéctico de las aleaciones. La T_{rg} se encuentra en su máximo valor en dicho punto. Así pues, a mayor profundidad del valle eutéctico de la mezcla, menor es la temperatura de fusión, provocando el aumento de su GFA.

De todos modos, existen algunas aleaciones con buenas GFA que no cumplen las normas y suposiciones establecidas hasta ahora [26]. En ellas, la relación entre la T_{rg} y la R_c no mantienen la proporción esperada. Algunos de estos ejemplos son aleaciones con base de Zirconio o Paladio, como el PdNiCuP, o el PdNiP. Es así como cabe esperar la posibilidad de descubrir nuevas aleaciones que no se habían considerado hasta ahora, o nuevos métodos de fabricación que contemplen parámetros diferentes de enfriamiento.

3.2.3. Estados de un vidrio: envejecimiento, rejuvenecimiento y memoria

Tal y como se ha tratado en éste documento, el vidrio es un sólido amorfo. Cómo tal, situándose en un estado energético no estable, muestra comportamientos distintos a los de sus símiles cristalinos.

En primer lugar, entendiendo que se ha forzado la solidificación en una estructura no ordenada, es importante saber que la inestabilidad del sistema será permanente hasta que se alcance el equilibrio. Mayormente, cuando la temperatura incrementa y algunas moléculas pueden excitarse suficientemente para aumentar su movilidad, se pueden reorganizar en configuraciones más estables formando, por ejemplo, núcleos cristalinos. Es importante entender que, para una determinada temperatura por debajo T_g , existe una configuración metaestable correspondiente a la fase líquida a dicha temperatura y una configuración estable correspondiente a la fase cristalina, pero el material vitrificado no está en ninguna de las dos.

El estado vítreo está cerca de la configuración metaestable del líquido y acercándose continuamente a ella, pero lentamente debido a la baja movilidad molecular. Por otro lado, la configuración cristalina, que requiere una reordenación de las posiciones moleculares mucho más importante, está fuera del alcance del vidrio a no ser que se incremente la movilidad molecular aumentando la temperatura significativamente, en general por encima de T_g . Por lo tanto, por debajo T_g , el material buscará, inevitablemente, el equilibrio metaestable tendiendo hacia una configuración atómica parecida a la del líquido, ya que será la configuración más estable (menos energética) que puede alcanzar un material amorfo por debajo de la temperatura de transición vítrea[2].

Entender que un vidrio no es un estado único, sino que conlleva una infinidad de matices y diferentes dinámicas dentro de sí mismo, no es tarea fácil. Al enfriar una composición, partiendo de su estado líquido a alta temperatura, con intención de generar un vidrio, se ejecuta una determinada velocidad

de enfriamiento. Ésta velocidad será la que ha engendrado el vidrio metálico, confiriéndole unas determinadas propiedades, tal y cómo se verá en el siguiente capítulo. Al tender el vidrio metálico hacia la configuración del estado líquido, sus propiedades físicas cambiarán, por ejemplo, tenderá a ser cada vez más denso, más rígido y con menos capacidad de deformación plástica[3]; a éste hecho se le llama envejecimiento[30] (*también se le llama relajación estructural, pero, para evitar confusiones respecto a los ensayos de relajación mecánica, en éste documento se mantendrá el término “envejecimiento”*).

El envejecimiento, o un material envejecido, tiene lugar cuando el sólido amorfo tiende a la configuración del estado líquido disminuyendo su entalpía y volumen, es decir, reduciendo su energía interna. Pero es posible revertir éste proceso, por lo menos, mediante dos vías de tratamiento: el tratamiento térmico y la deformación mecánica en frío [30]. A dichos procesos se les llama rejuvenecimiento, puesto que expanden la estructura del material, dando un impulso energético al vidrio metálico, contribuyendo a su desestabilización y permitiendo la aceleración de las dinámicas del material [2]. De éste modo se puede provocar un aumento sustancial de la plasticidad del material y rebajar su fragilidad.

En el caso del tratamiento térmico, es posible aumentar las entalpías de un metal amorfo calentando el sólido por encima de T_g ; posteriormente, se debe descender hasta la temperatura de transición vítrea (T_g) a una velocidad de enfriamiento más rápida que la realizada anteriormente[30]. De éste modo el material se habrá solidificado con un estado energético mayor que en su solidificación anterior.

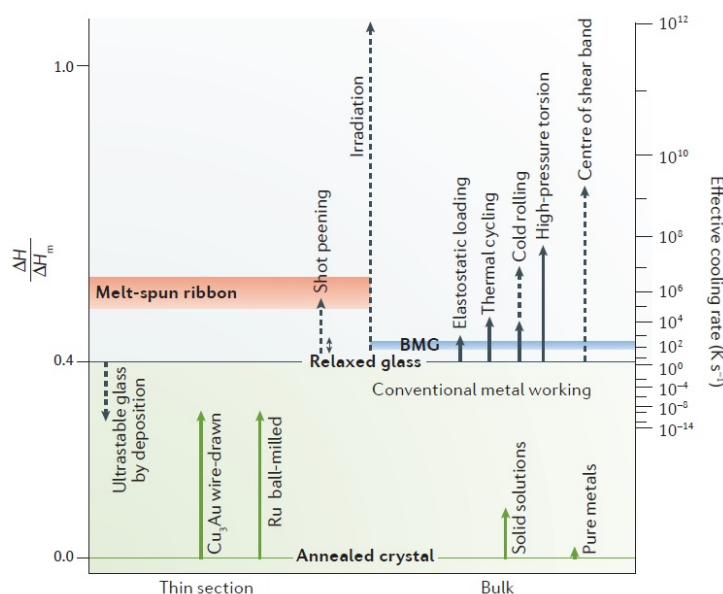


Figura3.6. Entalpías relativas de varios sólidos y alcance energético de diferentes estados metálicos a temperatura ambiente[30].

En cambio, el rejuvenecimiento mediante deformación mecánica en frío, responde a otros mecanismos de transformación. En primer lugar, dichas deformaciones deben ir siempre regidas por unas condiciones de contorno; ya sea un laminado o un trefilado, las zonas a tratar deben estar muy bien definidas y controladas mediante fronteras físicas para evitar la rotura del material.

De éste modo, al establecer una carga compresiva cercana al 80% de la tensión de rotura sobre el vidrio metálico, éste reacciona con un comportamiento de fluencia inducida en su estructura, dónde se reduce la densidad y el módulo elástico. En consecuencia, se genera una reacción endotérmica (absorción de energía del entorno), de manera que la entalpía aumenta, provocando el rejuvenecimiento del material amorfo [30]. En la figura 3.6 se pueden apreciar distintos estados de aleaciones metálicas según el orden de su estructura, mostrando la entalpía relativa entre el estado cristalino ($\Delta H/\Delta H_m=0$) y el estado líquido ($\Delta H/\Delta H_m=1$); además, se reflejan los alcances de rejuvenecimiento producidos por los tratamientos mecánicos.

Adicionalmente, existe una característica de los metales amorfos que está relacionada con sus dinámicas internas, y es que dichos materiales tienen lo que se llama “memoria”. En otras palabras, mientras el estado metaestable de la fase líquida tiene una configuración única para unas determinadas temperatura y presión, el estado de un vidrio depende además de su historia previa, térmica o mecánica. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g) toda deformación que se realice al material mostrará modificaciones locales en las propiedades físicas del mismo[31]; pero en el caso de tener un material muy envejecido, con determinadas secuelas en sus propiedades que puedan interferir al interés de su aplicación, es posible “borrar” dicha memoria. El vidrio debe calentarse, como mínimo, un 20% por encima de su T_g [32], desequilibrando su estructura, lo cual reiniciará los valores de sus propiedades de nuevo, en función de la velocidad de enfriamiento aplicada posteriormente.

Posiblemente se vea el efecto memoria como una complicación añadida al tratamiento y utilización de los vidrios metálicos, y así es. Aunque, si se consigue dominar estos efectos dinámicos del material, es posible determinar el pasado de estos sólidos mediante la lectura de sus variaciones de propiedades a lo largo del tiempo [31]. De éste modo, se ha publicado un artículo donde se propone el almacenamiento de información aprovechando éste fenómeno; mediante la solicitud de pequeños esfuerzos, en cintas de vidrio metálico, es posible provocar la memorización de patrones energéticos. Posteriormente, es posible proceder a la lectura del código transferido al sistema o al borrado de dicha información cuando sea necesario [33].

Éstos hechos, respecto a los diferentes estados de los vidrios y su memoria, no deben entenderse como un descontrol dentro de la materia, sino como la oportunidad de controlar las propiedades de una aleación metálica amorfa con una composición determinada[3,30]: controlar el grado de envejecimiento permitiría controlar el comportamiento del sólido, pudiendo crear materiales a la

carta, dentro de las diferentes características de un estado vítreo. El efecto memoria podría utilizarse deliberadamente con fines determinados, así como utilizarlo a favor cuando se quieren ‘reiniciar’ las propiedades de una muestra.

Aun así, muchos de los aspectos teóricos del envejecimiento, rejuvenecimiento y memoria de los vidrios metálicos todavía son un misterio, por lo que el dominio sobre dichas sustancias todavía no está claro.

3.3. Propiedades

El interés por los vidrios metálicos se ha desarrollado a partir del descubrimiento de las diferencias respecto a sus semejantes cristalinos, las cuáles se demuestran en análisis de todo tipo: mecánicos, magnéticos, etc. Al aplicar una excitación determinada sobre un vidrio metálico, en su reacción, éste muestra resultados distintos respecto al mismo material en fase cristalina; esto es así debido a que el desorden de la estructura permite a dichos metales ser más elásticos y resistentes que los cristalinos, aunque también presentan algunos inconvenientes.

3.3.1. Propiedades Mecánicas

Al no tener las aleaciones amorfas un orden estructural determinado, la mayoría de los mecanismos que rigen las propiedades en la materia cristalina no son válidos para los sólidos amorfos. Además, dicho desorden les confiere una densidad menor que la de los metales cristalinos.

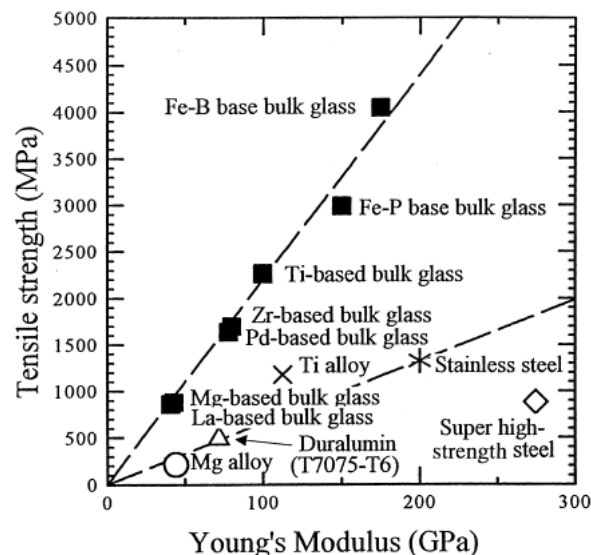


Figura3.7. Relación entre el módulo de Young (GPa) y la tensión máxima admitida (MPa) para diferentes aleaciones cristalinas y amorfas [27].

En primer lugar, cabe destacar que los vidrios metálicos suelen tener valores del módulo de Young ligeramente inferiores que sus semejantes cristalinos, mientras que sus resultados en resistencia a la tensión suelen ser bastante superiores[27]. En la figura 3.7 puede verse cómo estos valores distan bastante entre sólidos cristalinos y sólidos amorfos.

Esto se traduce en que las curvas ingenieriles tensión-deformación de los vidrios metálicos suelen mostrar una pendiente menor en su zona elástica, comparadas con las relativas a las aleaciones cristalinas, a la vez que alcanzan alturas muy superiores en el eje de la tensión máxima admitida. En muchos metales vítreos, todo el esfuerzo máximo admitido, ya sea a tracción o a compresión, tiene lugar muy cerca de la zona elástica, por lo que el material apenas puede deformarse plásticamente[34]. En estos casos su rotura se produce de manera frágil, sin avisar, puesto que sucede cuando el material ha alcanzado su máximo elástico.

La deformación plástica en los metales cristalinos tiene lugar mediante la propagación de dislocaciones. Las dislocaciones son defectos lineales que tienen lugar en una estructura cristalina que pueden activarse cuando una fuerza es aplicada sobre ella, desplazando los planos cristalinos entre sí. Dichos planos se van acumulando en los límites de grano de la estructura, endureciendo el material y creando la aparición de tensiones internas. Mientras éste proceso tiene lugar, se puede decir que está teniendo lugar una deformación plástica, y los desplazamientos son permanentes. Se alcanza la rotura del material cristalino cuando la tensiones internas son lo suficientemente elevadas como para crear una grieta que se propagará a lo largo del material, produciendo la rotura del mismo [35].

Los materiales amorfos no tienen dislocaciones ni granos cristalinos y, por ende, no muestran fronteras de grano. Es por ello que, en su rotura, no hay un proceso de deformación ni de acumulación de tensiones, puesto que la rotura tendrá lugar cuando la estructura simplemente no pueda mantenerse unida [34,36].

La ductilidad, que consiste en la habilidad de un material por mantener una deformación plástica de manera permanente, es relativamente baja en los materiales amorfos a temperatura ambiente, reduciendo su capacidad de ser deformados plásticamente[37]. Es por esto que, si se les desea dar una forma concreta, hay que hacerlo mayormente en caliente, puesto que es donde la estructura es más moldeable.

La ductilidad puede incrementarse con el ascenso de temperatura, pero esto también puede provocar la pérdida de otras propiedades del material, como la resistencia a la rotura. En la figura 3.8 se pueden ver los resultados del laboratorio Caltech respecto a varios análisis dinámicos para evaluar la reacción del conocido Vitreloy 1 frente a diferentes temperaturas, en un ensayo de caracterización mecánica. Estos ensayos demuestran que, extrapolando los resultados de manera general, los vidrios

metálicos son quebradizos a temperatura ambiente, mientras que se pueden moldear al incrementar la temperatura. Es por esto que los metales de estructura amorfa no se recomiendan para usos estructurales cuando se prevé su trabajo a temperaturas elevadas.

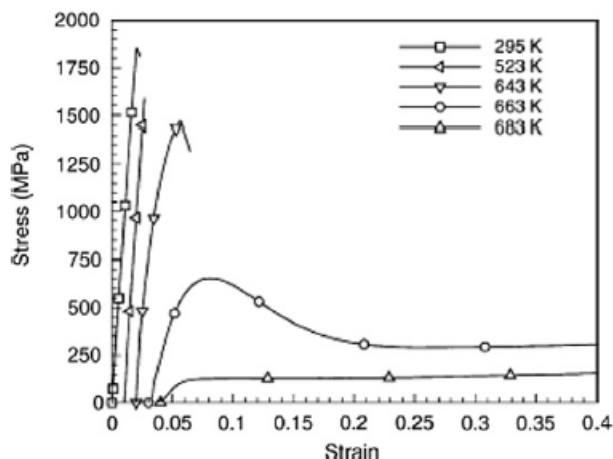


Figura3.8. Relación entre las diferentes temperaturas de experimentación para la curva tensión-deformación del vidrio metálico Vitreloy 1, en un ensayo de compresión [38].

Siendo los vidrios metálicos tan quebradizos a altas solicitaciones de esfuerzo, se ha investigado cómo alargar ligeramente su rango plástico [30], para obtener aleaciones con capacidad de soportar deformaciones plásticas a temperatura ambiente. De éste modo se ha observado que el envejecimiento del material provoca el endurecimiento del vidrio metálico, mientras que el rejuvenecimiento alarga la zona de deformación plástica.

Los vidrios metálicos, al no endurecerse bajo esfuerzos determinados debido a la ausencia de propagación de dislocaciones, muestran una reacción justamente contraria. La estructura amorfa se deforma plásticamente con bandas de acumulación de fuerzas de cizalla (*shearbands*) muy localizadas; Se ha demostrado que, frente a un esfuerzo de magnitud elevada, dichas zonas se deslizan y calientan, disminuyendo su viscosidad, provocando la fusión local de una zona nanométrica[11]. Es así como los materiales vítreos se deforman a una alta solicitud de esfuerzo, y se demuestra su mal funcionamiento a fatiga, en ciclos repetitivos.

Por otro lado, los vidrios metálicos absorben menos energía frente a una deformación elástica, así que su coeficiente de restitución es cercano a la unidad, por lo que sus choques son altamente elásticos [30,39]. Esto significa que, en el choque contra otro cuerpo, el vidrio metálico se deforma para conferir casi toda su energía al otro cuerpo; a continuación, el vidrio metálico recupera su forma original de manera completa. Como se comentará más adelante, esta propiedad se ha utilizado en aplicaciones deportivas como esquís y cabezas de palos de golf.

Para resumir las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos cabría destacar que son muy resistentes a la rotura y altamente elásticos, aunque mayormente no toleran la ductilidad a consecuencia de su falta de comportamiento plástico; además, el funcionamiento en ciclos, donde se muestre fatiga, no sería recomendado para éste tipo de materiales. Aun así, pueden tratarse para modificar sus propiedades, aunque son difíciles de caracterizar debido a su sensibilidad a posibles defectos estructurales, además de dependientes de su estado vítreo [36]. Así pues, se estaría hablando, en su mayoría, de materiales aptos para impactos, en aplicaciones dentro de la zona elástica o usos en frotamiento constante. También son prometedores para dispositivos micromecánicos, aprovechando su homogeneidad e isotropía hasta una escala nanométrica.

3.3.2. Propiedades magnéticas

Los vidrios metálicos con ferromagnetismo, mayormente los que contienen una base de hierro (Fe), Níquel (Ni) o Cobalto (Co), muestran habilidades magnéticas que difieren de las de los metales cristalinos. En primer lugar, su permeabilidad magnética, que es el grado de magnetización al que es susceptible un material, es más elevada; por otro lado, la resistividad, que es la resistencia que muestra un circuito al paso de flujo magnético, apenas varía con el cambio de temperatura [34].

Estos materiales amorfos deben estas diferencias de comportamiento, frente a campos magnéticos, en motivo de su estructura interna desordenada: al ser amorfa, los dipolos, considerados cargas electrónicas responsables de la orientación del campo magnético, se alinean con más facilidad, puesto que no hay fronteras de grano ni cristales que entorpezcan su rotación, generando, así, el campo magnético [11]. También cabe decir que cualquier impureza o muestra de pequeñas nucleaciones cristalinas en los vidrios puede afectar muy negativamente a dichas propiedades magnéticas.

Los sólidos magnéticos se distinguen según dos categorías: materiales magnéticos duros y materiales magnéticos blandos. Ambos se determinan según la curva de histéresis del material. Dicha curva es la que muestra la magnetización remanente de un material (J) después de aplicar un campo magnético determinado (H).

Al aplicar un campo magnético concreto (H), el material adquiere cierta magnetización permanente (J), que puede alcanzar un valor determinado hasta llegar a la saturación; cuando el material se somete a un campo magnético de valor contrario, la magnetización se contrarresta. Pero no tiene lugar de manera lineal respecto al proceso anterior, sino que lo hace a una velocidad distinta, marcando otro camino en su gráfico de histéresis. Para anular la magnetización del material, o lo que es lo mismo, devolver su valor a cero, es necesario aplicar un campo magnético de magnitud suficiente como para devolver el valor de la magnetización permanente a cero, aunque no se deberá dejar de aplicar dicho campo [40]. La trayectoria de magnetización-desmagnetización, tal y como

puede verse en la figura 3.9, será el diagrama de histéresis, e indicará los valores máximos de magnetización y la fuerza requerida por los campos magnéticos para cambiar el carácter del material.

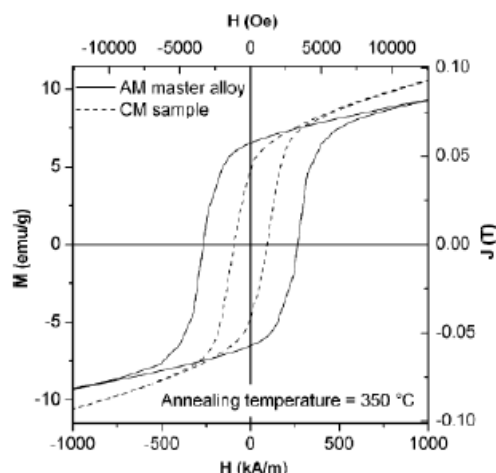


Figura 3.9. Curva de histéresis de una aleación con base de Nd (AM) frente a una aleación con base de Cu (CM). Ambas tienen aplicadas previamente un recocido a 350°C [40].

El campo coercitivo es la anchura del área que figura dentro de la curva de histéresis, y determina si un material es magnéticamente blando o duro. Los materiales magnéticos blandos muestran un campo coercitivo pequeño, pues el área dentro del circuito de histéresis es pequeña, y esto significa que se puede cambiar la polaridad del material repentinamente, aunque siempre bajo excitación magnética; mientras que los materiales duros muestran un campo coercitivo grande, lo que les permite tener campos magnéticos remanentes elevados en ausencia de estimulación magnética.

Así pues, los vidrios metálicos con base de Fe y Co se determinan habitualmente como blandos, mientras que los que contienen base de Ni suelen ser duros[40]. Cada tipo de propiedad magnética tiene sus ventajas y sus aplicaciones directas. Además, el grado de magnetismo podría establecerse previamente a la fabricación del vidrio metálico, mediante la selección de la velocidad de enfriamiento o mediante la adición de componentes metaloides a la aleación. El nivel de relajación del metal amorfo determinará una mayor o menor tendencia a las propiedades magnéticas mencionadas hasta ahora[11].

Pero no todo son ventajas, pues los vidrios metálicos también muestran una pérdida bastante grande de energía en casos de magneto-estricción, la cual sucede cuando el campo magnético puede deformar ligeramente el material[34]. Y el hecho de mantener la resistividad con el incremento de temperatura puede ser banal, teniendo en cuenta que los vidrios metálicos no se comportan mecánicamente bien con el incremento de temperatura.

Así pues, según lo mostrado, los vidrios metálicos permiten diferentes grados de magnetización, con fuerzas magnéticas mayores que en el caso de sus símiles cristalinos; además, su resistividad magnética es inalterable al incremento de temperatura, a pesar de sus limitaciones mecánicas. Las aplicaciones como materiales magnéticos blandos en transformadores son hasta el momento la aplicación comercial de más importancia de las aleaciones vítreas.

3.3.3. Otras propiedades

Los vidrios metálicos muestran diferentes propiedades, a parte de las mecánicas y las magnéticas, que también son importantes. Uno de los motivos que ha impulsado la investigación de vidrios metálicos es, precisamente, que todo aquel metal amorfo que pueda desarrollarse tendrá unas propiedades distintas a las de su símil cristalino en su totalidad. Pero sólo se mostrarán una breve descripción de algunas de las otras propiedades de estos materiales, puesto que no son del objeto de éste proyecto.

Respecto a propiedades químicas, cabe decir que la ausencia de cristalización, que impide la presencia de granos cristalinos, favorece el mantenimiento de los vidrios metálicos al paso del tiempo. Puesto que la corrosión nace en los límites de grano, los vidrios metálicos son más resistentes a la corrosión [34,41].

A nivel elástico ya se ha comentado algunas de las propiedades que tiene el material, pero cabe añadir un detalle: si se aprovecha su alto rango elástico para recibir ondas de presión, considerando propiedades acústicas y térmicas, es posible obtener información sobre modos de vibración en un sistema[11].

Por otro lado, los vidrios metálicos, a pesar de ser conductores eléctricos y térmicos, a la práctica no son buenos conductores. No se trata demasiado el tema, puesto a que puede parecer obvio, pero el desorden de su estructura amorfa y las aleaciones con átomos de diferentes tamaños no benefician al flujo de electrones para fines de transmisión de energía. Aun así, se proponen para la industria de la electrónica debido a que se pueden fabricar láminas de espesor muy delgado [11].

Finalmente, a nivel estético, se aprecia que, también debido a su estructura amorfa, los vidrios metálicos pueden ser pulidos hasta alcanzar un efecto de espejo de mayor calidad que en sus símiles cristalinos, además de mostrar una porosidad reducida[42]. Al tener una resistencia tan marcada, dichos vidrios pulidos se mantienen en un estado de conservación muy elevado por un tiempo prolongado, dando así un aspecto brillante al metal durante mucho tiempo.

3.4. Aplicaciones

Lógicamente, el objetivo principal de la industria siempre consiste en minimizar los costes de producción ofreciendo los mejores resultados en sus productos. Por el momento, la reducción de estos costes sigue investigándose, mientras que muchas de las propiedades mencionadas anteriormente ya han ofrecido aplicaciones útiles en la industria.

En primer lugar, la industria del deporte se ha interesado en estos materiales debido al alto coeficiente de restitución que poseen; es posible emplearlos para cualquier deporte donde se produzcan impactos con un útil, así como el tenis, el béisbol o el golf [34]. Por ejemplo, en el caso de los palos de golf, se ha demostrado que, durante el impacto entre la cabeza del palo y la pelota de golf, las cabezas realizadas con acero transfieren alrededor del 60% de energía a la pelota y los de titanio rondan una transferencia de un 70%; en cambio, las cabezas realizadas en vidrio metálico han llegado a transferir hasta el 99% de su energía, siendo, el impulso a la pelota, el más eficaz en rendimiento energético [11,39].

Por otro lado, a nivel eléctrico y electrónico, ya se ha comentado que no muestran muy buenos resultados, pero se están empleando en la construcción de los circuitos impresos, en productos como teléfonos móviles o cámaras, puesto que se pueden fabricar en tamaños muy pequeños, con formas predeterminadas, manteniendo la resistencia estructural [11].

Aprovechando su magnetismo, se podrían utilizar para la creación de dispositivos de almacenamiento de datos (discos duros), puesto que su magnetización blanda favorece la velocidad en el almacenamiento y reproducción de información digital [34].

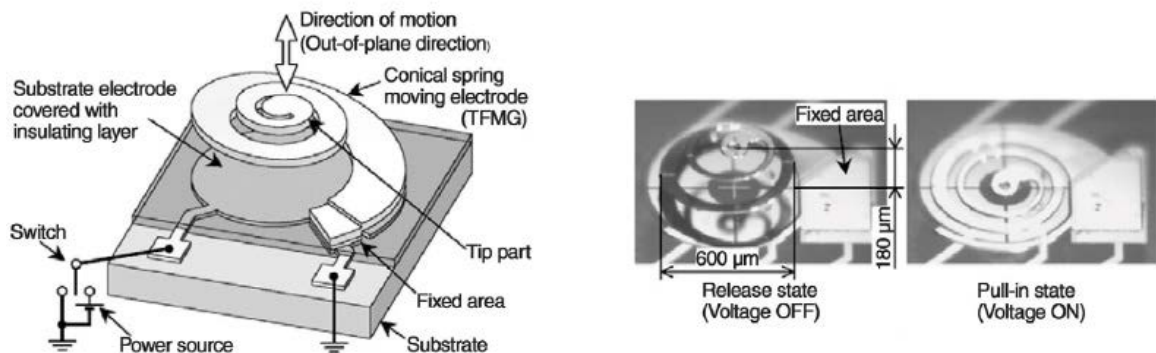


Figura3.10. Microactuador mecánico realizado con vidrio metálico [36].

También se han desarrollado micro-actuadores de muelle [36]. Se aprovechan las propiedades elásticas del material, compaginadas con el hecho que se pueden producir en formas complejas, para fabricar mecanismos de pequeña escala que permitan actuar como un muelle actuador. Tal y como se puede ver en la figura 3.10, las magnitudes de longitud son micrométricas en el modelo desarrollado, mientras que su funcionamiento requiere de una fidelidad de medidas muy exigente. De éste modo, se prevé una oportunidad de que los vidrios metálicos entren en el sector de la nanotecnología.

En el campo biomédico, debido a su resistencia mecánica y a la corrosión, y tratándose de un material inerte sobre el cuerpo humano, se propone su uso para la concepción de prótesis o piezas de soporte en implantes [37]. Además, por los mismos motivos, será útil para la fabricación de herramientas médicas tales como bisturís, ya que puede mantener el filo de corte mostrando un desgaste menor, entre otras propiedades [34].

Respecto a la impresión 3D, no sorprende pensar que estos materiales también puedan jugar un papel importante en el desarrollo de dicha tecnología. Con el incremento de temperatura disminuye su viscosidad, y aumenta su plasticidad, sin perder la estructura amorfa; pasa a tener comportamiento de fluido Newtoniano de alta viscosidad, como los polímeros termoplásticos. De éste modo, es posible integrarlo como materia prima en los canales de extrusión de una máquina de impresión 3D [43]. El material se calentaría para dar paso a un comportamiento plástico del material, donde podría depositarse como una capa sobre una estructura. Al enfriarse, el metal recupera su elasticidad, junto a su carácter y propiedades de vidrio metálico, pero ya en la forma deseada. De todas formas, no es tarea fácil alcanzar los parámetros de temperatura, presión sobre el extrusor y composiciones de los vidrios metálicos a imprimir, entre otros, por lo que todavía hay mucho que investigar en éste campo.

Otra industria interesada en el desarrollo de dichos materiales no podía ser otra que la militar. Ya se ha trabajado en misiles antitanque capaces de perforar armaduras de acero de gran espesor, debido a que su dureza es mucho mayor a la de las aleaciones comunes [39]. Asimismo, también es posible entender que industrias como las referentes a aeronáutica o automoción se verán, sin duda, atraídas por el uso de vidrios metálicos en los bastidores de sus vehículos, con función estructural [41].

Finalmente, a modo estético, han empezado a utilizarse en alta joyería, puesto que las grandes marcas pueden asumir los costes de ofrecer una mayor calidad y avances tecnológicos a sus clientes. Desde alhajas con pulidos de acabado tipo espejo, hasta cajas de relojes de alta gama, éstos vidrios metálicos utilizados con valor estético resisten mejor el paso del tiempo y transfieren otro carácter al material [34,42]

4. Procedimiento experimental

Las propiedades y características propias de los vidrios metálicos, tal y como se ha visto en el capítulo anterior, todavía están siendo investigadas, puesto que el análisis dentro del estado vítreo es un campo muy complejo. Para estos estudios, tanto a escala macroscópica como microscópica, es necesario utilizar máquinas de laboratorio con usos muy diversos; desde el análisis de composición, hasta el estudio de presencia de cristales, pasando por la misma producción de los vidrios metálicos, se requiere de dispositivos de ensayo muy precisos y bien calibrados, además de personal técnico cualificado, para poder ofrecer resultados fidedignos.

En éste apartado se mostraran los diferentes dispositivos utilizados para el desarrollo del estudio realizado. Todos ellos aparecen en la mayoría de la bibliografía, puesto que son métodos de análisis muy comunes entre los investigadores de éste campo. Algunos se han utilizado a lo largo de la confección de éste trabajo y, en cambio, otros han sido empleados en algún momento externo al desarrollo del presente proyecto; se indicará, para cada caso, la justificación adecuada.

4.1. Producción de aleaciones

Existen diferentes procedimientos de elaboración de vidrios metálicos, los cuales responden a necesidades distintas. Inicialmente, los más antiguos, como el enfriamiento mediante contacto directo con agua o aceite, o vertiendo el metal fundido sobre una mesa metálica refrigerada (splat quenching) [5], mostraban unas velocidades de enfriamiento limitadas, con las que se generaban sólidos con espesores y formas útiles solo para la investigación. Posteriormente, la creación de la máquina de templado giratorio (Melt Spinner), permitió la obtención de láminas ligeramente más gruesas y de forma regular, con lo que se podían obtener muestras más adecuadas para los ensayos [44]. Finalmente, y hasta día de hoy, han aparecido varios métodos distintos para el enfriado de metal fundido [11]: desde la absorción por hidrógeno hasta el templado por láser, entre otras, son técnicas que permiten alcanzar velocidades de enfriamiento muy elevadas, aunque también se incrementa el coste de su ejecución; además, gracias a ellas, se pudo producir vidrios metálicos macizos, aumentando la proyección sobre aplicaciones útiles.

En éste proyecto se tratará solamente el método de enfriamiento por máquina de templado giratorio (Melt Spinner), puesto que fue el sistema empleado para producir las muestras analizadas posteriormente.

El procedimiento para la elaboración de vidrios metálicos, empieza con la selección de la composición de la futura aleación que, para el caso presente, constaba del 40% de concentración atómica en Paladio (Pd), 40% de Níquel (Ni) y 20% de Fósforo (P), para generar la composición $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. Dicha mezcla, que inicialmente se encuentra en forma de polvo o granalla, debe fundirse con garantías de formar un sólido homogéneo. Para ello se hace uso de un horno de arco eléctrico (Arc Melter).



Figura 4.1. Arc Melter perteneciente al laboratorio de caracterización de materiales de la EEBE.

El horno Arc Melter consiste en un dispositivo de fusión de metales. Tiene un crisol de cobre en el que se ubican entre 5 y 20 gramos de mezcla elemental donde, previo purgado del aire de la cámara, se establece una atmósfera inerte de argón para evitar oxidaciones. Posteriormente, con una presión de trabajo determinada, dos electrodos crean un diferencial de potencia eléctrico que genera un arco foto voltaico capaz de alcanzar hasta los 3500°C. Se dirige la corriente mediante una punta de tungsteno, puesto que ésta resiste temperaturas por encima de las mencionadas. Las formas resultantes dependerán del crisol: si el material queda libre sobre el crisol, la forma será la de una pepita oval, debido a las tensiones internas del material, mientras que, con la existencia de un molde, se pueden obtener formas de barra o lingote.

Dicho sistema también puede enfriar el material, mediante refrigeración líquida en el cobre del crisol, tal como un splat quenching. Algunas muestras pueden obtenerse directamente amorfas en el Arc Melter, pero existen otras que tendrán que volver a fundirse en el Melt Spinner para obtener la aleación en estado vítreo. En el caso de las muestras trabajadas, fue posible obtener material amorfo

directamente en el Arc Melter en forma de pequeñas barras, debido a su alto GFA. Aún así, fue imprescindible tratar el material con el Melt Spinner, para obtener la morfología de cintas que facilitaban el posterior análisis dinámico.

El sistema Melt Spinner es una técnica experimental destinada a la producción de aleaciones no cristalinas en forma de cinta plana. Consiste en un crisol de cuarzo con forma de tubo, donde se ubica el material a fundir, que queda rodeado por una bobina de cobre la cual, por inducción eléctrica, es capaz de fundir el metal. El crisol tiene una apertura en su parte inferior por donde saldrá el material, gracias a la aplicación de una diferencia de presiones, cuando se haya alcanzado la temperatura deseada para el ensayo. El material fundido es proyectado contra un rodillo de cobre refrigerado, tal como puede verse en la figura 4.2, que gira a alta velocidad, enfriando la aleación a una tasa de entre 10^3 y 10^6 K/s.

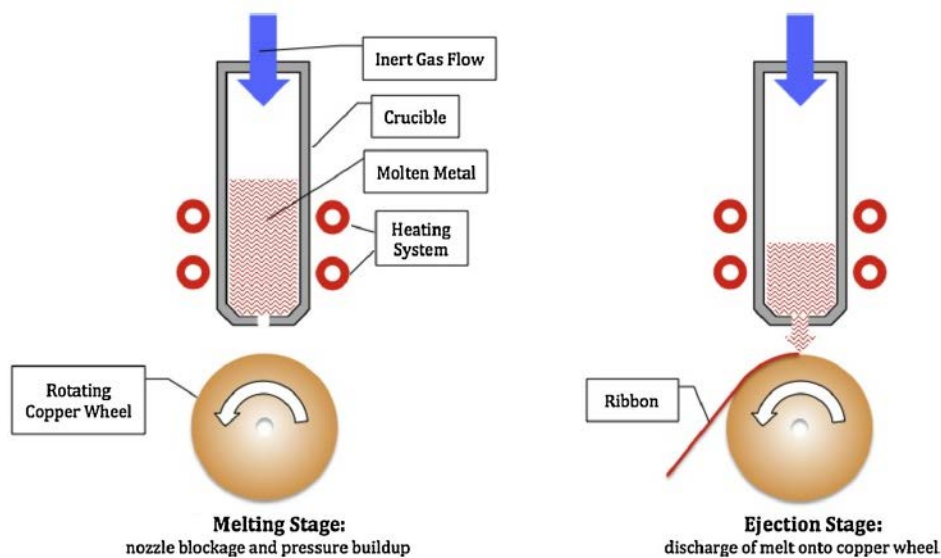


Figura4.2. Demostración gráfica respecto al funcionamiento del Melt Spinner (Adaptación de ref. [45]).

Hay diferentes parámetros en la máquina que provocaran el éxito o fracaso de la producción de vidrios metálicos, además de restringir la morfología de las muestras obtenidas. Entre estos parámetros constan: el diámetro del agujero de salida de material en el crisol, la distancia entre el crisol y el rodillo de cobre, la presión de inyección, y la velocidad del rodillo de cobre[44]. Con una correcta selección de dichos parámetros, se podrán conseguir cintas de metal amorfo con espesores de entre 10 y 100 micras, y anchos de entre 1 y 5 milímetros.



Figura4.3. Melt Spinner perteneciente al laboratorio de caracterización de materiales de la EEBE.

A pesar de ser un sistema que permite velocidades de enfriamiento más rápidas que en el caso del Arc Melter, también tiene rendimientos de aprovechamiento de material más bajos. Al eyectarse el material sobre un escenario dinámico, no todas las cintas resultantes son aprovechables, además de que pueden quedar restos en el crisol que normalmente no se pueden reutilizar, puesto que alteraría la pureza de la aleación donde se integraran.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la aleación relativa a éste análisis se realizó de manera maciza con el Arc Melter para, posteriormente, tratarla con el Melt Spinner y obtener las formas de cintas que permitirían el análisis dinámico. Las cintas se realizaron en el laboratorio del Instituto de Física de Materiales, en la universidad de Münster, Alemania. Mostraron un aspecto continuo con anchos de entre 3 y 5 milímetros, tal y como puede verse en la figura 4.4.

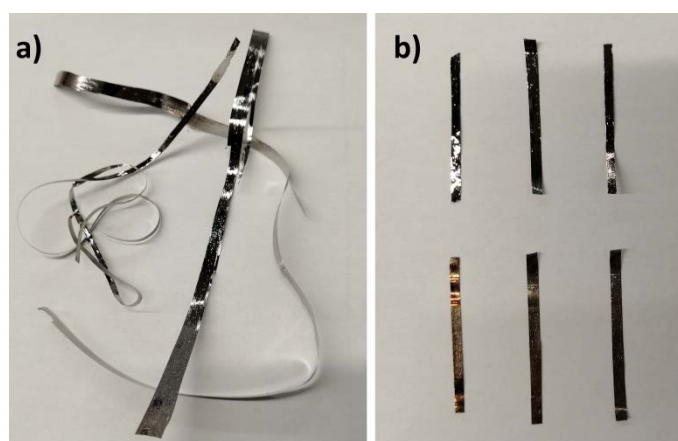


Figura4.4. Cintas obtenidas mediante sistema Melt Spinner. a) Cintas continuas originales con anchos dispares.
b) Cintas cortadas a medida y seleccionadas para los ensayos.

4.2. Difracción de rayos X (XRD)

La primera prueba que debe realizarse, después de obtener la aleación en la forma deseada, consiste en determinar si se ha establecido el estado amorfo con éxito. Para ello se utiliza el ensayo de difracción de rayos X (XRD). El principio físico, desarrollado por M. Von Laue, describe que los efectos de difracción se muestran cuando la radiación electromagnética tiene incidencia en estructuras periódicas con variaciones geométricas afines a la longitud de onda de la radiación [46]. Los efectos de difracción se pueden entender mediante el esquema de la figura 4.5, donde se muestran los ángulos donde se miden las intensidades de difracción de la luz aplicada.

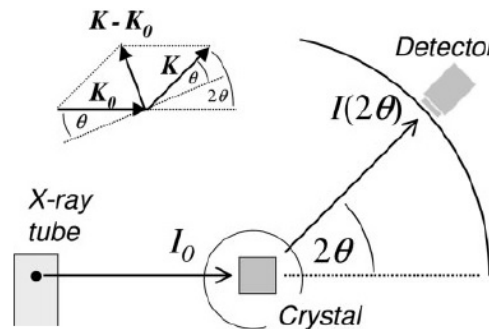


Figura 4.5. Esquema relativo a la difracción de los rayos X en un ensayo XRD [46].

Al ser un análisis sencillo de desarrollar y con una conclusión determinante en sus resultados, suele ser uno de los estudios fundamentales para la validación de una estructura amorfa. Los patrones de difracción determinan las fases cristalinas mediante picos de intensidad elevados en zonas muy localizadas; tal y como se puede ver en la figura 4.6, para cada estado de la materia el XRD obtendrá unos patrones únicos.

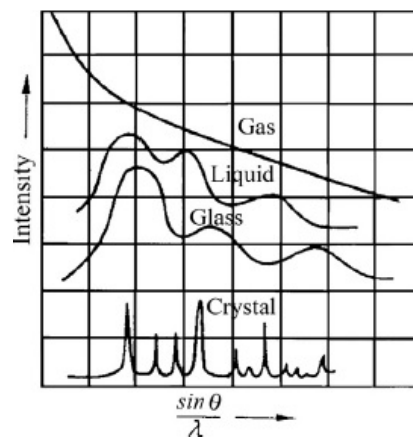


Figura 4.6. Distribución de la intensidad resultante en el ensayo XRD, en función del ángulo de incidencia de los rayos X, para diferentes estados de la materia [16].

Pero el uso del ensayo de XRD no sólo se restringe a determinar el estado de la materia. También se han encontrado aplicaciones, analizando láminas finas de metal, respecto a medidas de grano en materiales cristalinos, determinación de tensiones residuales o concreción en la pureza de un material, entre otros [46].

Para el estudio realizado en el presente documento, se ha trabajado con el laboratorio del “Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona”, ubicado en la planta subterránea del edificio I, en la EEBE; la máquina disponible para realizar el estudio es de la empresa Bruker, modelo D8 Advance.

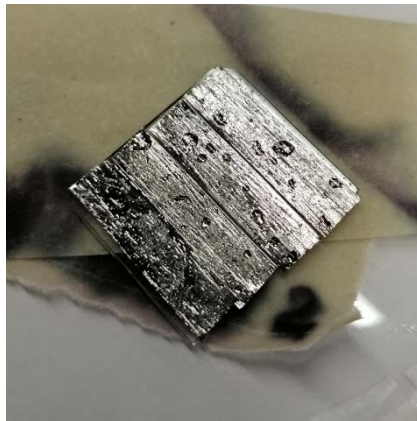


Figura 4.7. Muestra utilizada para el ensayo XRD en el presente estudio.

La muestra facilitada para el ensayo debe instalarse en un portamuestras, sobre una película de glicerina. Esto es así porque, de pasar la luz sin contactar con la muestra, se mostrará el espectro de la glicerina, el cual se tiene controlado, en lugar del relativo al vidrio, que podría perturbar los resultados. Tal y como se puede ver en la figura 4.7, la muestra cubrió la totalidad del portamuestras, con un tamaño de unos 25x25 milímetros.

4.3. Microscopio electrónico de rastreo (SEM)

El microscopio electrónico de rastreo (Scanning Electron Microscope –SEM) es una máquina de laboratorio que dispone de varias funcionalidades y permite ensayos de diferentes tipos. Todos ellos orientados al análisis de superficies y composiciones, consiste en un haz de electrones de gran potencia energética que permite la obtención de imágenes en alta resolución, además de hacer posible la determinación de la composición de la muestra.

El análisis transcurre con la generación de un haz de electrones, entre un cátodo de tungsteno y un ánodo de excitación, que favorece su flujo mediante emisión iónico-térmica. El rayo de electrones de

alta potencia, entre 0,1kV y 30 kV, se dirige hacia la muestra, gracias a un campo magnético, con la intención de generar un impacto de electrones y sus consecuencias[47].

Cuando el rayo de electrones impacta en la muestra, se genera un intercambio de energía entre ambos, tal y como se puede ver en la figura 4.8, que provoca reflexión de electrones, además de emisión de radiación electromagnética. Éstas partículas, eyectadas desde la muestra, fruto del impacto de electrones, tienen una naturaleza de tres tipos distintos en el SEM [48]:

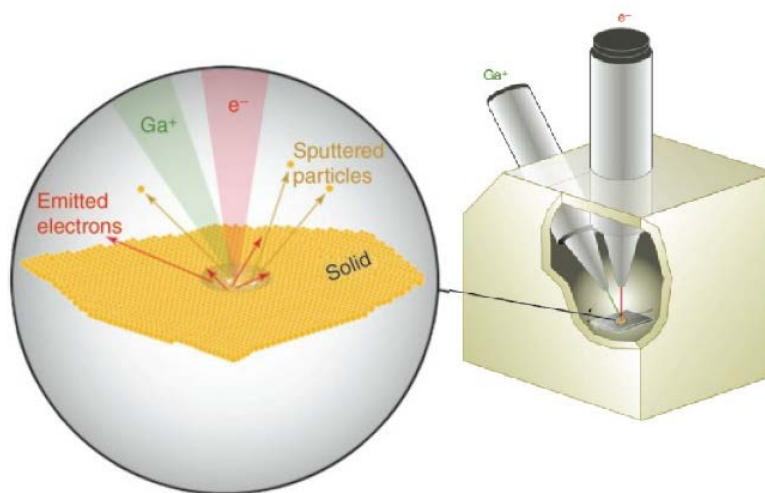


Figura 4.8. Esquema de funcionamiento de un microscopio FIB-SEM (Ambos se encuentran en el mismo dispositivo). En el caso del microscopio FIB (Focussed Ion Beam), los impactos se realizan utilizando iones de Galio, mientras que en el caso del SEM se emplean electrones[48].

1. **Electrones de reflexión primaria:** tienen alta carga de energía cinética debido a que su dispersión se produce de manera elástica, mostrando una interacción mínima con la muestra. Normalmente existe una baja cantidad de electrones de éste tipo, por lo que se utilizan para añadir información adicional de la muestra analizada, como determinar diferencias de composición entre distintas zonas de un metal.
2. **Electrones secundarios:** Su dispersión se produce mediante un choque inelástico. La interacción con la muestra es elevada, por lo que generan muchas colisiones entre electrones en su trayectoria, y el rayo de electrones se fragmenta, ampliándose. Dichos electrones se recogen para formar la imagen en 2 dimensiones de la muestra, tal y como puede verse en la figura 4.9, puesto que las variaciones locales de emisividad de electrones pueden formar una topografía. Es posible realizar ampliaciones con una resolución máxima de 1,1nm, permitiendo un aumento que supere los 900.000x.
3. **Radiación electromagnética:** En el impacto del flujo de electrones contra la muestra también se produce la emisión de radiación electromagnética, en forma de rayos X. Se localizan

mediante detectores ubicados cerca de la muestra. Dicha radiación se produce debido a la salida y entrada de electrones en los orbitales de los diferentes átomos que componen la muestra. Pueden ser usados para determinar las composiciones químicas de las aleaciones con una precisión muy elevada.

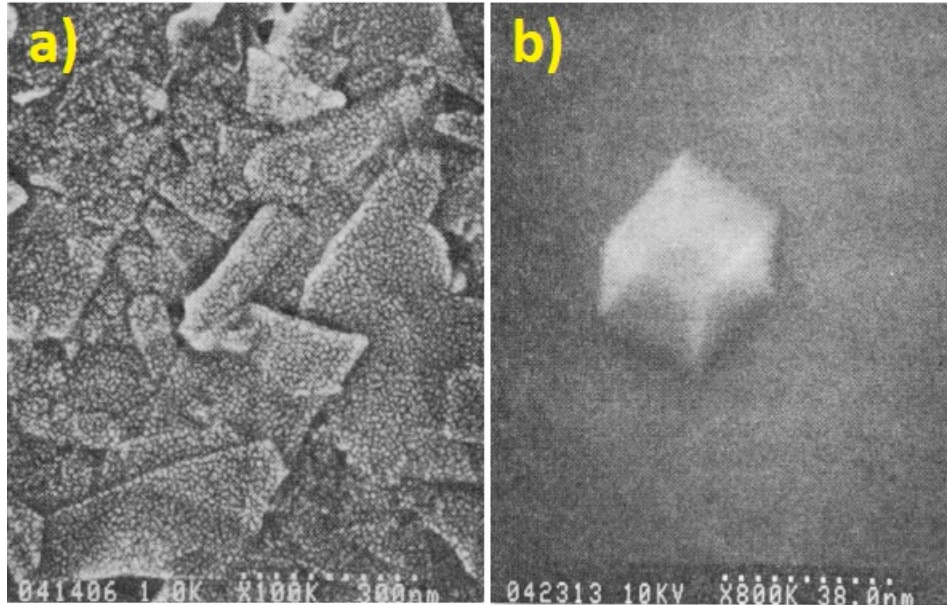


Figura 4.9. Visualización de imágenes mediante detección de electrones secundarios. a) cristales de carbono sobre una superficie de AuPd, con resolución de 1kV. b) Cristal cúbico hallado en composición de MgO, con un aumento de 800.000x [49].

Para el estudio realizado en el presente documento, se ha trabajado con el laboratorio del “Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria Multiescala de Barcelona”, ubicado en la planta subterránea del edificio I, en la EEBE; la máquina disponible para realizar el estudio consiste en un microscopio Focussed Ion Beam (FIB), con columna SEM GEMINI de emisión de campo Shottky, fabricado por la empresa Zeiss, siendo el modelo Neon40.

La muestra facilitada para el ensayo debe adherirse a una pletina metálica mediante una cola especial compuesta de carbono. Dicho material ayudará, en el caso de las muestras con baja o nula conductividad, a favorecer la conducción de electrones. Si la muestra es perfectamente conductora bastará con adherirla a la pletina con cualquier tipo de fijador. Una vez la pletina se encuentra dentro de la máquina, en su ubicación para el análisis, se procede a realizar el vacío de dicho compartimento.

Cuando ha finalizado la preparación de la muestra y el entorno, ya se puede trabajar sobre el material. Se recubrirá una pequeña zona seleccionada con platino, para favorecer la conducción y

aislar la zona de trabajo del resto de material; de éste modo también se evita que el impacto de los iones tenga lugar de una manera demasiado agresiva, directamente sobre la muestra.

El análisis que se desarrolló para éste estudio implicaba realizar una sección transversal, con forma de trinchera, para la observación de la muestra en profundidad. Así pues, mediante un bombardeo de iones, se trabaja un surco dentro de los límites nanométricos determinados, hasta hallar una pared perpendicular a la posición original de la muestra; el objetivo es el de poder ver claramente la estructura cristalina, o la ausencia de ella, sobre un plano interno del material.

Una vez realizada la preparación de la muestra, se facilitó al departamento correspondiente para su análisis con la asistencia de personal cualificado. Se asistió a la realización del ensayo, siendo de pleno interés para entender el procedimiento, facilitando el análisis de los resultados in situ.

4.4. Espectroscopia mecánica (DMA)

El análisis mecánico dinámico, el cual también se conoce como espectroscopia mecánica, es un método muy empleado en el estudio de polímeros no cristalinos, y se ha utilizado ampliamente en los vidrios metálicos. Empleando éste sistema, con el cual se determinan comportamientos de fricciones internas en un material, es posible estudiar la movilidad de la estructura interna, y sus posibles defectos o variaciones, en función de diferentes variables. La máquina de laboratorio que realiza dichos ensayos es un instrumento de análisis mecánico-térmico, que permite realizar ensayos sobre propiedades mecánicas en diferentes materiales, temperaturas, y condiciones.

El procedimiento para el desarrollo de ensayos consiste en montar la muestra, la cual puede tener diferentes formas (en el caso que se trata, tendrá forma de lámina delgada o cinta), entre dos mordazas, diseñadas mediante el empleo de métodos con elementos finitos para optimizar su comportamiento, minimizando su masa y las deformaciones no deseadas. A continuación se programa el software de la máquina, donde se puede determinar la aplicación de una variación de distintas magnitudes físicas, para obtener la resultante producida en otras variables del sistema (módulos de almacenamiento y pérdida, fluencia, amortiguación, etc.).

La máquina de espectroscopia mecánica empleada para los ensayos requeridos es de la marca Thermal Analysis Instruments (TA), modelo Q800, y está ubicada en el laboratorio de caracterización de materiales de la EEBE, en el edificio C del campus. Los análisis se pueden llevar a cabo con temperaturas comprendidas entre los -150°C y los 600°C, aplicando fuerzas de entre 10^{-4} Newtons y 18 Newtons, con la capacidad de calentar la cámara de ensayos a una velocidad máxima de 20°C por minuto, y realizar enfriamientos de la cámara a un máximo de 10°C por minuto.

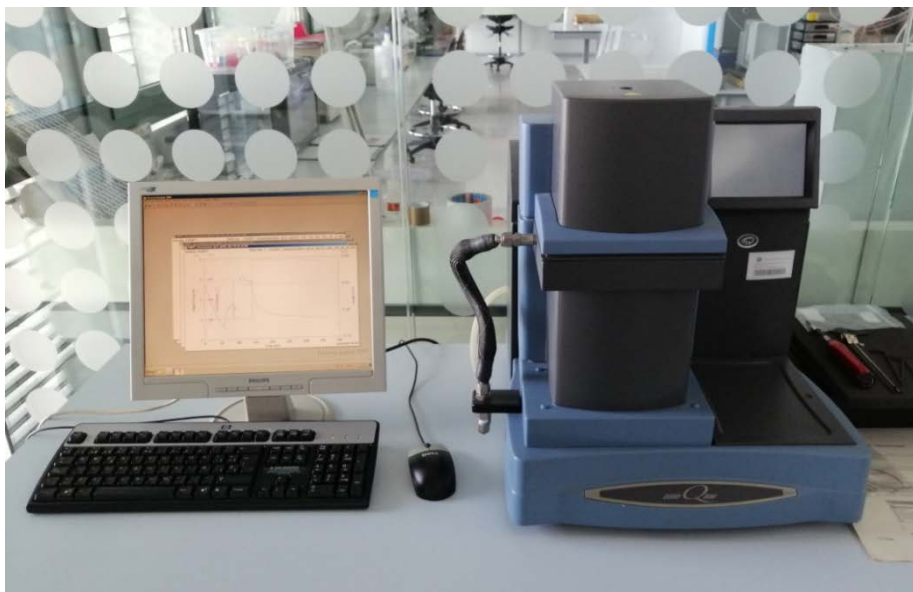


Figura 4.10. Dispositivo de análisis DMA del grupo de caracterización de materiales de la EEBE.

Las cinco variables con las que es capaz de trabajar son la temperatura (T), el tiempo (t), la frecuencia (f), la fuerza (F) y la elongación (ϵ). Para el proyecto mostrado en éste documento se realizan dos tipos de ensayo, los cuales se explican a continuación.

El primero es oscilatorio: se aplica una precarga de 0,7 Newtons con una frecuencia de oscilación de 1Hz; el ensayo sirve simplemente como un método de tratamiento térmico, para que todas las muestras tengan las mismas condiciones iniciales y queden bien erguidas antes de empezar la elongación posterior. Se conoce que su funcionamiento ha sido correcto, ya que el módulo elástico se ve incrementado al final del proceso, debido a la naturaleza del tratamiento térmico.

En el segundo tipo de ensayo, que es el de interés para el proyecto, se aplica una rampa de temperaturas donde, para cada temperatura, se forzará un desplazamiento micrométrico entre las mordazas que sujetan la muestra, provocando una elongación a la misma. La información que se obtendrá en estos ensayos será la relativa a la relajación mecánica.

Se conoce cómo relajación mecánica la respuesta que, frente a la aplicación externa de un desplazamiento impuesto, tiene un material situado en un entorno termodinámico, ajustándose a sus nuevas dimensiones a lo largo del tiempo [50]. Así pues, coloquialmente, se puede decir que la relajación mecánica mostrará, de manera directa, el diferencial de fuerza que soporta la muestra a lo largo del tiempo y su evolución, generando, de manera implícita, la lectura de más parámetros.

Tal y como puede verse en la figura 4.11, cuando se aplica una elongación constante, aparece una tensión elástica de forma instantánea, la cual decae hasta llegar a una asíntota. Éste hecho muestra cómo hay una parte de la tensión que es relajada por el material, una vez éste se acomoda al alargamiento provocado (en la figura 4.11 sería la parte correspondiente a $\sigma_0 - \sigma_R$), y otra parte del material que no es capaz de ceder, y mantiene las tensiones residuales de la elongación (en la figura 4.11 corresponde a σ_R).

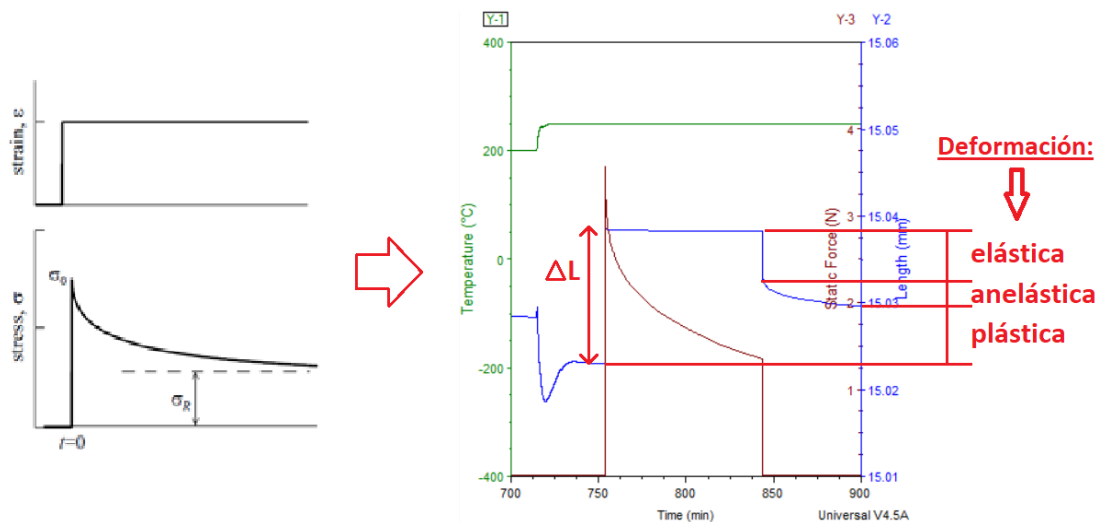


Figura 4.11. A la izquierda, relación entre el desplazamiento aplicado (strain) y la tensión/fuerza resultante que proyecta la muestra sobre las mordazas (stress)[50]. A la derecha, diagrama de un ensayo real donde se puede apreciar la relación directa entre ambas y los diferentes tipos de deformaciones, relativas a la función de elongación (función azul). La línea verde es la rampa de temperatura, mientras que la línea marrón es la función de fuerza resultante.

Mediante el modelo de Maxwell para sustancias viscoelásticas [51], es posible determinar que éste tipo de sólidos amorfos dividen la tensión en dos comportamientos viscosos distintos: tienen una parte elástica, con comportamiento de “muelle” (ϵ_1), la cual sigue mostrando tensiones remanentes mientras el material no haya culminado la relajación, mientras que existe otra parte viscosa, con comportamiento de “amortiguador” (ϵ_2), la cual se deforma plásticamente a una cierta velocidad tal y como puede verse en la figura 4.12.

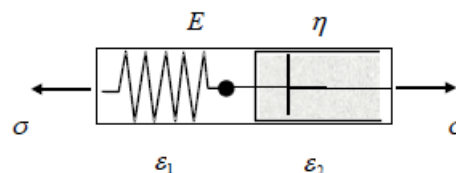


Figura 4.12. Modelo de Maxwell para el comportamiento de un sólido viscoelástico [51].

Por otro lado, referente todavía a la figura 4.11, si se tiene en cuenta la evolución de la elongación durante el ensayo, es posible observar cómo una vez eliminada la fuerza exterior, la función de elongación, en color azul, muestra tres zonas: la zona elástica, relativa a la parte de deformación que se recupera instantáneamente, la zona anelástica, consistente en la parte de la deformación que se recupera pero necesitará un tiempo para lograrlo, y la zona plástica, correspondiente a la deformación permanente. Las zonas anelástica y plástica juntas se conocen como la deformación viscoelástica.

Las relajaciones mecánicas pueden ser de dos tipos: principales, también conocidas como relajación alfa (α), y secundarias, también conocidas como relajación beta (β)[3]. En el caso de la relajación de tipo beta, ésta no se presenta en todos los materiales, puesto que depende de la composición del mismo; dicha relajación tiene un carácter más rápido que la relajación principal del material y es sensible a la plasticidad en los vidrios metálicos y, por ende, a su temperatura de desarrollo[52]. La relajación mecánica de tipo beta todavía está siendo investigada y no se conocen con exactitud sus mecanismos de funcionamiento y sus efectos en la materia, pero puede ser determinada su existencia mediante la observación de la relajación respecto al tiempo en forma logarítmica: si existe relajación secundaria, con un tiempo característico suficientemente diferente que el tiempo característico de la relajación principal, se observarán dos decaimientos distintos en la evolución de la fuerza aplicada.

En el caso de las relajaciones de tipo alfa, relacionadas con la dinámica de transición vítrea, es posible definir diferentes modelos; con éstos modelos se puede ajustar una regresión lineal de los datos empíricos y ofrecer resultados numéricos de los tiempos de relajación del material y su homogeneidad. El investigador P. Debye, en 1929, publicó el libro *Polar Molecules*, en Nueva York, donde mostraba que una función exponencial simple (tal como se muestra en la ecuación 4.1) podía definir el comportamiento de los movimientos atómicos en los sólidos, asumiendo que existía únicamente un solo tipo de relajación. No obstante, posteriormente, se pudo observar que las estructuras amorfas no seguían una distribución exponencial de Debye en su comportamiento[53,54], puesto que la exponencial se atenuaba a lo largo del tiempo.

$$f(t) = \exp^{-(t/\tau)} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Así pues, años más tarde, se observó que la relajación en materiales amorfos seguía una función de exponencial ‘estirada’, como función Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)[55], descrita en la ecuación 4.2. Éste cálculo ajusta mejor el comportamiento de un sólido amorfo, puesto que se puede obtener el tiempo de relajación (τ) y un parámetro adicional, llamado exponente Beta, que permite caracterizar la forma del decaimiento, es decir, saber cuánto se aleja el resultado de un comportamiento exponencial.

$$f(t) = \exp^{-(t/\tau)^\beta} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Así pues, la ecuación empleada para realizar la regresión lineal de los datos obtenidos en los ensayos, con el objetivo de hallar los tiempos de relajación τ , es la mostrada en la ecuación 4.2. A modo de explicación gráfica, es posible ver en la figura 4.13 la variación de la caída exponencial según diferentes valores del exponente beta.

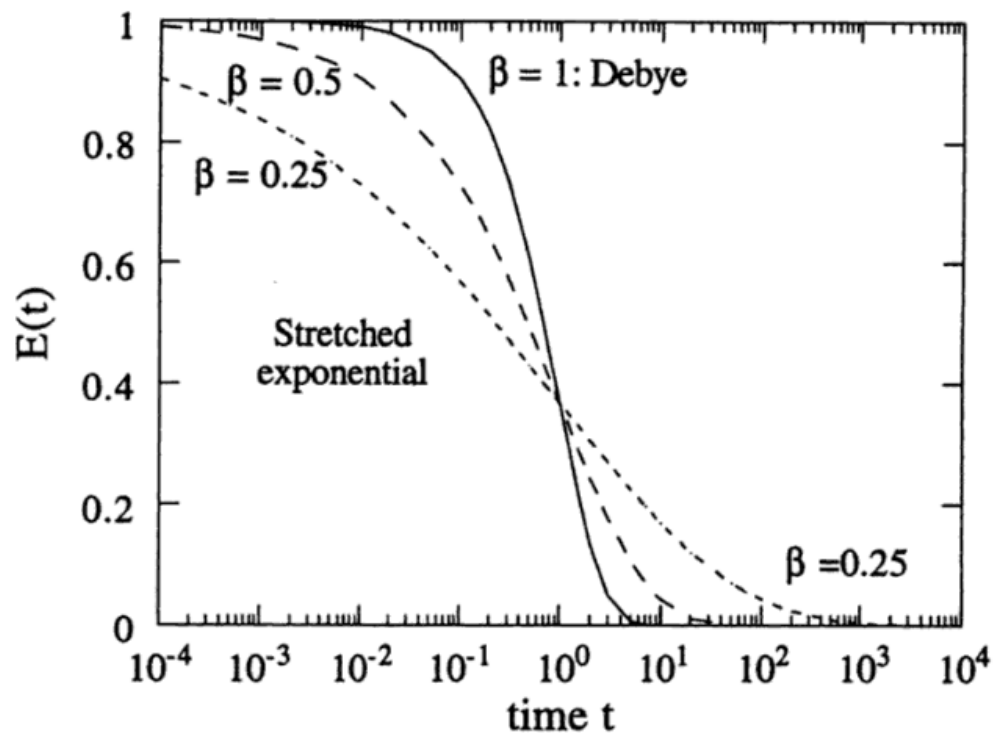


Figura 4.13. Comparativa entre distribución exponencial de Debye y exponencial KWW con diferentes beta [55].

De éste modo, cuando se halla una beta equivalente a la unidad ($\beta=1$), se puede decir que el sólido sigue un comportamiento exponencial de Debye, lo que puede suceder con los materiales no amorfos. Por ejemplo, en la figura 4.14 se puede ver como la exponencial de un ensayo determinado muestra una beta de 0,4, dando a entender que la caída inicial es más brusca y la final es más suave que en una exponencial con la misma tau. La disminución de beta por debajo de la unidad en la función de la ecuación 4.2 significa que no hay un solo tiempo de relajación en el material, sino una distribución de ellos. Como más amplia sea esta distribución, menor será el valor del exponente.

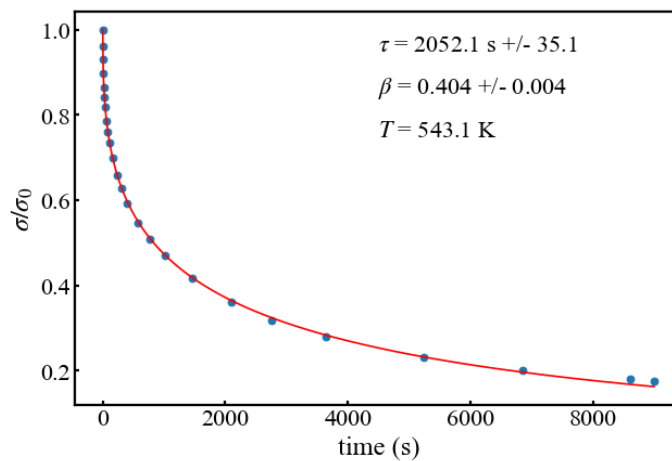


Figura 4.14. Resultados de ensayo de relajación (puntos azules), con ajuste KWW añadido (línea roja).

Otro de los resultados que es posible obtener gracias a los ensayos con DMA es la gráfica de comportamiento relajación-temperatura, similar a la figura 3.2, donde, a partir de los resultados de τ obtenidos será posible establecer la zona de líquido sobreenfriado y la zona de vidrio, dentro de sus diferentes valores de envejecimiento obtenidos.

Puesto que, para éste trabajo, no se va a calcular la temperatura de transición vítrea, debido a que puede variar según la velocidad de enfriamiento y el tratamiento que tenga el material, se va a establecer un intervalo de temperaturas basado en los datos obtenidos para determinar una zona térmica de transición vítrea.

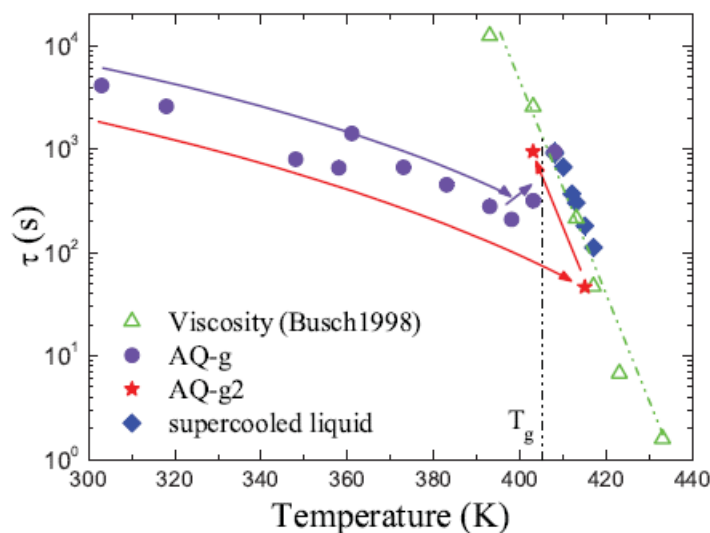


Figura 4.15. Gráfico tau-tiempo para el estudio del material $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ [2].

En la figura 4.15 se puede apreciar cómo, para la zona inferior a la T_g , el valor de τ depende del envejecimiento y, por lo tanto, del protocolo térmico específico seguido por el material; de esta manera, es difícil definir una ecuación o forma que pueda regir estos comportamientos. Mientras que, por encima de T_g , los resultados de la relajación tienen la forma de una función distinta, llamada Vogel Fulcher Tamman (VFT), que es usada comúnmente para aproximar el comportamiento con la temperatura de la viscosidad y del tiempo de relajación del líquido sobreenfriado. La ecuación 4.3 muestra la función que rige éste comportamiento.

$$\tau(T) = \tau_0 \exp^{B/(T-T_0)} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Ésta función determina el comportamiento de relajación del material, desde velocidades de relajación extremadamente altas, hasta aquella velocidad de relajación (o temperatura) donde se abandone la zona del líquido sobreenfriado y el material pase a tener un comportamiento dentro del estado vítreo. Para determinar ésta zona, dentro de los gráficos elaborados, se procederá a hacer un ajuste de los datos con las variables de la ecuación 4.3, calculando los valores de las constantes B y T_0 , y comparándolos con los utilizados por Zhao, en su estudio de 2007, donde cita a Wilde (2000)[52].

Finalmente, el último parámetro que se tratará de hallar con el uso del DMA es el referente a la fragilidad del líquido sobreenfriado. Dicho valor ofrece la definición sobre como varia la viscosidad de un material en el estado de líquido sobreenfriado al acercarse a la T_g . Existen dos categorías propuestas por A. Angell [56]: los líquidos fuertes y los líquidos frágiles.

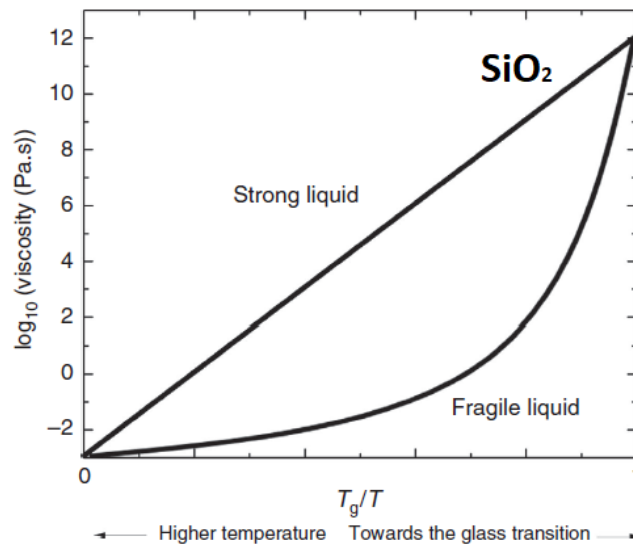


Figura 4.16. Gráfico de fragilidad líquida de Angell donde se compara la viscosidad, o las velocidades de relajación, con la relación de temperatura (T_g/T), exclusiva para los líquidos sobreenfriados [57].

Los líquidos fuertes son aquellos que varían su viscosidad de manera gradual al presentarse una variación de temperatura; en cambio, los líquidos frágiles actúan sin grandes cambios cuando las variaciones tienen lugar lejos de T_g , y aumentan dramáticamente sus valores de viscosidad cuando la temperatura se acerca a T_g . Tal y como puede verse en la figura 4.16, según el comportamiento expresado en el gráfico de Angell, se determinará si un líquido es frágil o fuerte. Cerca de la línea correspondiente al comportamiento del SiO_2 en su forma líquida las sustancias se considerarán líquidos fuertes. En cambio, cuánto más curvado sea el comportamiento en el gráfico de Angell, alejándose de la recta de referencia del SiO_2 , mayor será el grado de fragilidad del líquido correspondiente. Hay que tener en cuenta que incluso en el caso del SiO_2 , la viscosidad cambia de forma exponencial en función de $1/T$ (fijarse en el eje logarítmico en la figura 4.16).

De forma cuantitativa, la fragilidad se define como la pendiente en el punto $T_g/T=1$ de la curva en el gráfico de Angell. Asumiendo que la viscosidad (o el tiempo de relajación) siguen una función VFT, esto es equivalente a:

$$m = \frac{BT_g}{(T_g - T_0)^2 \ln 10} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

En la ecuación 4.4 se determina m como el valor numérico de la fragilidad, B y T_0 son los parámetros de la ecuación 4.3 (VFT), determinados empíricamente, y T_g es la temperatura de transición vítrea, que se define como la temperatura en que la viscosidad es de alrededor de $10^{12} \text{Pa}\cdot\text{s}$ o, equivalentemente, que el tiempo de relajación mecánica es de 100 segundos. Los líquidos fuertes tienen valores de m próximos o menores a 20, mientras valores de m entre las 20 y 80 unidades se consideran comportamientos intermedios[1].

Para el proyecto vinculado a éste documento se han realizado 45 ensayos de DMA en total. Dichos ensayos incluyen los tratamientos térmicos, las pruebas para consolidar los ensayos y los mismos ensayos definitivos. En el anexo B se puede ver con detalle la fecha, el tipo de prueba y la duración de cada uno de los experimentos, además del tipo de rampa térmica realizada.

La intención de los análisis realizados con DMA es la de obtener empíricamente los datos de relajación del material, los cuales se aproximarán con la función exponencial KWW, para acabar obteniendo los valores de tiempo de relajación (τ - Tau) y el factor de homogeneidad del material a cada temperatura (β - Beta). Con éstos resultados será posible establecer una relación, en primer lugar, del material en sus diferentes estados y temperaturas, y, en segundo lugar, compararlo con los resultados obtenidos en el sincrotrón. Además será posible establecer las diferencias que provocan en el material los fenómenos de envejecimiento y las velocidades de enfriamiento, aparte de otros datos de interés.

A partir de los gráficos obtenidos se puede obtener, mediante ecuaciones establecidas, los parámetros de las constantes B y T_0 , relativos a la ecuación VFT, el valor de la fragilidad (m) en cuanto a las muestras ensayadas, y diferentes datos implícitos en los resultados hallados.

4.5. Dispersión de rayos X coherentes (XPCS)

Para realizar el análisis por dispersión de rayos X coherentes (en inglés, X-ray Photon Correlation Spectroscopy) es necesario emplear una radiación coherente, con longitudes de onda del orden de las distancias interatómicas. Esto se consigue mediante radiación sincrotrón o en aceleradores lineales de electrones. Para obtener radiación sincrotrón se utiliza un anillo de aceleración de electrones, los cuales, mediante un empaquetamiento compacto y una circulación a través de campos eléctricos, reciben altas cantidades de energía obteniendo velocidades relativistas.



Figura 4.17. Imagen aérea del acelerador de partículas de Grenoble, Francia [Imagen extraída de la página web oficial del sincrotrón de Grenoble].

Cuando dicha radiación, en forma de haz de luz coherente, interactúa con materia de estructura desordenada, la luz se dispersa de manera aleatoria; se genera una difracción de rayos con la que se puede obtener un patrón de dispersión, tal y como se ve en la figura 4.18/a. La forma de los patrones de dispersión vendrá condicionada por la posición de los átomos, los cuales son los responsables de la diseminación del haz coherente[58]. Los patrones de dispersión obtenidos variaran según los cambios en las posiciones atómicas, permitiendo obtener información sobre la dinámica del material a nivel atómico[59].

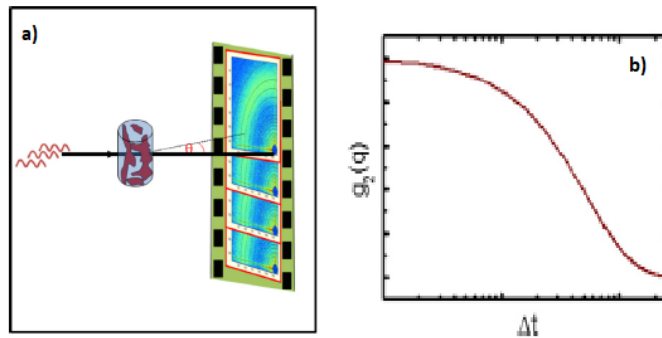


Figura 4.18. Muestra del funcionamiento del ensayo XPCS. En a) se puede ver cómo se toman los diferentes patrones, mientras que en b) se observa la función de correlación obtenida [58]

Es así como se obtiene un patrón diferente en cada tiempo, y a partir de estos, la correlación temporal entre ellos[58]. Los resultados se visualizan como una correlación de dos tiempos, de la que se puede extraer la relajación estructural del material en una determinada temperatura y condiciones, tal y cómo se aprecia en la figura 4.18/b [59].

La correlación de dos tiempos se suele representar como una gráfica simétrica donde se visualiza la correlación entre dos tiempos t_1 y t_2 . Por lo tanto, la diagonal siempre tiene un valor igual a 1 y decrece alejándose de esta. La distribución de colores indica si la correlación entre imágenes tiende a la unidad (zona roja en la figura 4.19) o si está descendiendo hasta cero (zona azul en la figura 4.19). El objetivo principal de la confección de éste patrón es el de determinar, de una manera visual, con qué magnitud se produce la caída de correlación a medida que el tiempo pasa.

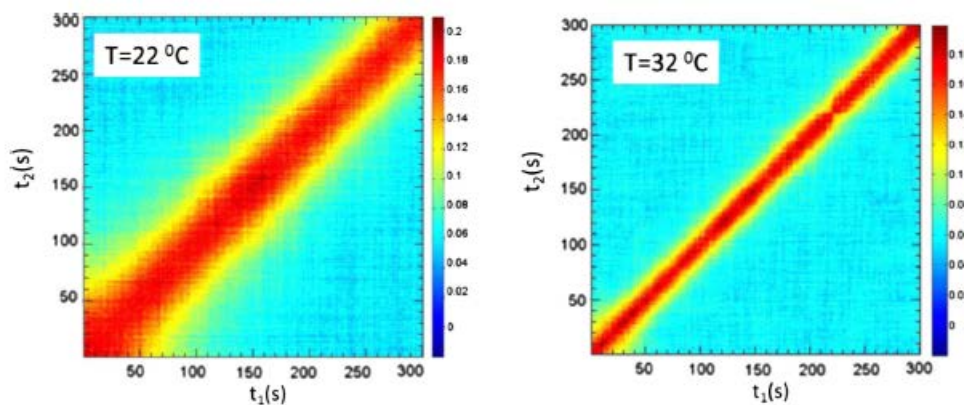


Figura 4.19. Correlación de dos tiempos (patrón promedio), para diferentes temperaturas, obtenidos en el estudio de un nanocompuesto hidrogel [58].

Por ejemplo, en la figura 4.19, se puede observar cómo un nanocompuesto hidrogel tiene una velocidad de relajación mayor cuando es ensayado a una temperatura de 32°C, en comparación a su ensayo a 22°C, donde la velocidad de relajación es más lenta y, por ende, su correlación desciende de manera más lenta hasta llegar a cero.

Los resultados obtenidos, tal y como se ha mencionado anteriormente en éste trabajo, han sido facilitados por el director del presente proyecto. Se realizaron en la línea ID10 del *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), en Grenoble, Francia, durante el mes de Julio de 2018. Se han facilitado los patrones de correlación de dos tiempos, además del protocolo y los datos numéricos obtenidos, los cuales eran la información de mayor interés para el presente proyecto.

***** PÁGINA EN BLANCO *****



5. Discusión de resultados

En el proyecto desarrollado en éste documento se han realizado ensayos de distintos tipos, siempre respetando los protocolos de trabajo, y con la seguridad de mantener el rigor en cada paso del proceso de análisis.

Las muestras con las que se han obtenido los resultados fueron fabricadas en el laboratorio del instituto de Física de materiales de Münster, Alemania, con equipamiento similar al del laboratorio del Grupo de caracterización de materiales de la EEBE, el cual se ha mostrado en el apartado relativo a los procedimientos. El análisis de composición no fue necesario, ya que la proporción de materias es muy ajustada y solamente intervienen tres elementos en la aleación; además, el proceso de fabricación no presentó ninguna complicación y tuvo un claro éxito.

A continuación, se muestran los resultados de los ensayos realizados en motivo de la presente investigación. Se incluye desde los análisis de validación del material, conforme es amorfo, hasta los resultados de distintos ensayos realizados con la máquina DMA. Además, se interpretan los resultados, y se añade información adicional vinculada directamente a los valores obtenidos, como la fragilidad, los ajustes de cálculo o parámetros para comparación con otros ensayos.

5.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los resultados relativos a la difracción de rayos X se obtienen en formato de datos de intensidad en función de ángulo de difracción.

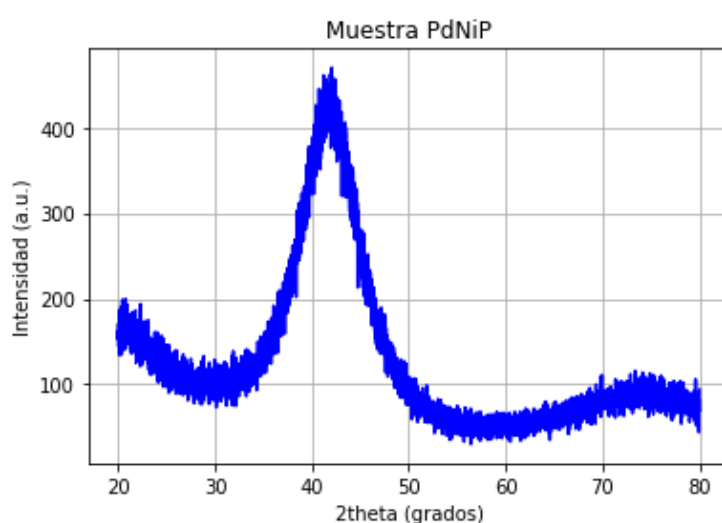


Figura 5.1. Gráfica obtenida en el ensayo XRD, con el patrón de difracción resultante.

Para el ensayo XRD se ha utilizado una muestra obtenida directamente del proceso de fabricación, sin tratar térmicamente ni realizar ningún experimento previo con ella, puesto que se quiere comprobar solamente si la muestra tiene estructura amorfa en sus inicios. Los parámetros facilitados al personal técnico para la realización de dicho análisis implican una restricción en la inclinación de medida de la intensidad de difracción entre 20 y 80 grados respecto a la horizontal, con avance escalado a 0,01 grados y velocidad de escaneado unitaria.

Si se comparan los resultados de la figura 5.1 con los patrones mostrados en la figura 4.6, en el apartado de procedimiento, se puede ver cómo el patrón obtenido corresponde con el de un sólido vítreo. La distribución de la intensidad fluye de una manera altamente homogénea, con lo que no se producen picos de intensidad definidos, lo cual indicaría presencia de núcleos cristalinos.

Así pues, se puede concluir que las muestras son amorfas en el inicio de los experimentos.

5.2. Microscopio electrónico de rastreo (SEM)

Aprovechando la existencia de muestras ya tratadas y ensayadas en el momento de la realización del estudio en microscopio electrónico de rastreo, se realizó la observación nanométrica en muestras vírgenes, obtenidas directamente del proceso de fabricación, pero también en muestras ya ensayadas. El objetivo de éste análisis dual es el de averiguar si, habiendo ensayado a altas temperaturas, la muestra ha sufrido algún principio de cristalización visible. A continuación, se muestran los resultados del ensayo en la muestra virgen, sin tratar ni ensayar (*as quenched*).

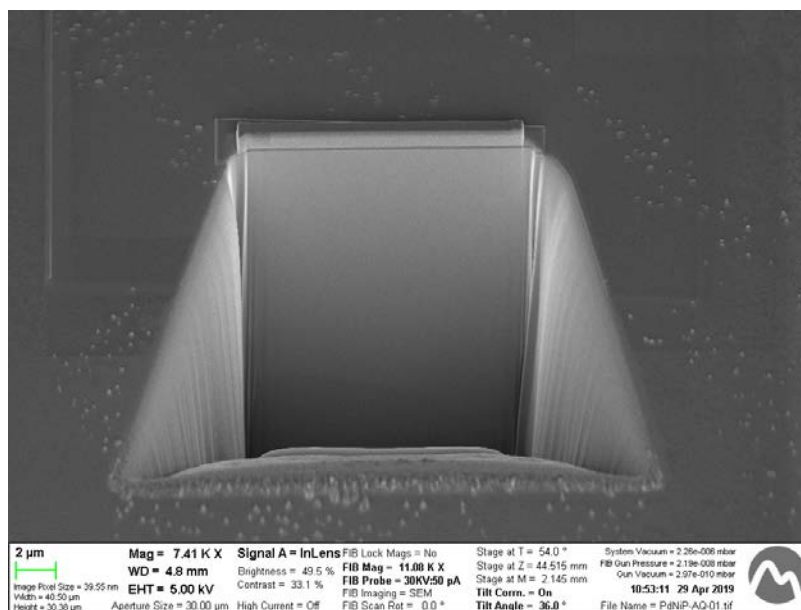
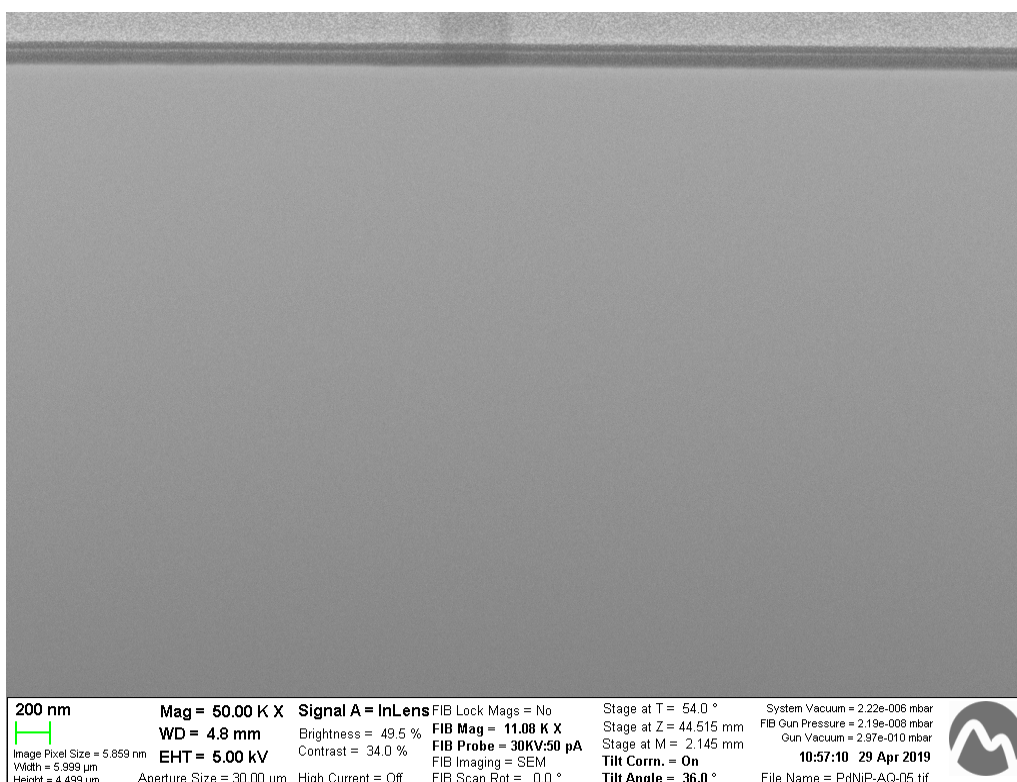
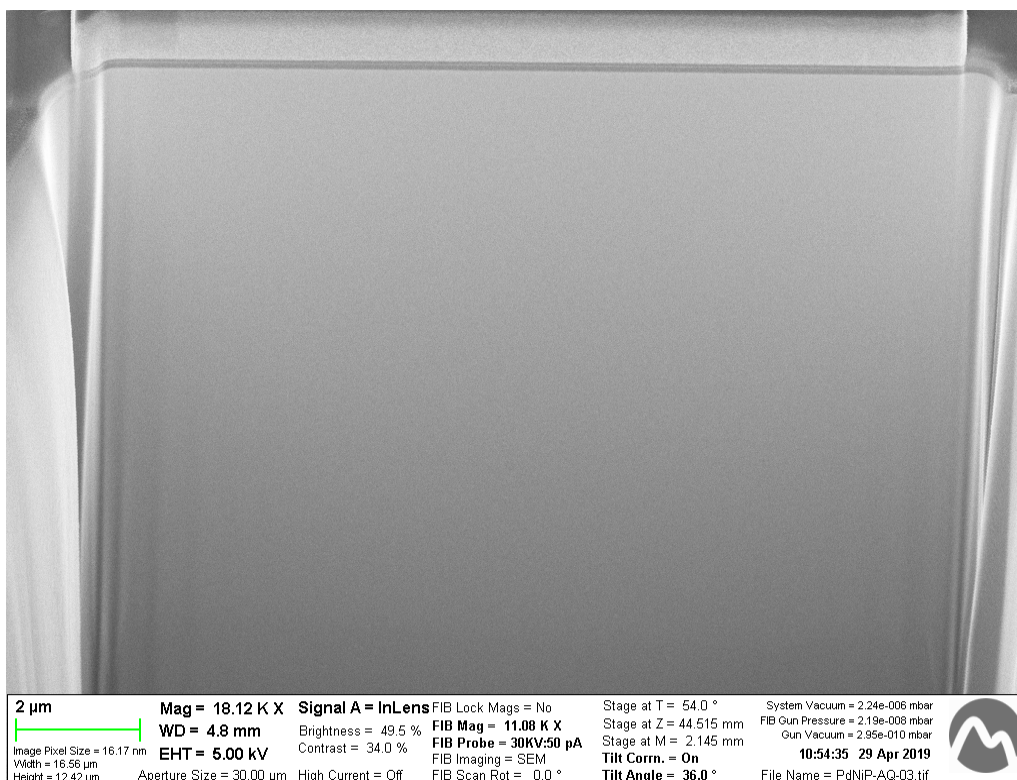


Figura 5.2. Análisis SEM de la muestra de PdNiP virgen. Aumento de 741.000x. Plano general.



Figuras 5.3. Detalle ampliado del análisis SEM en figura anterior. Aumentos de 1.812.000x y 5.000.000x respectivamente. Se aprecia, claramente, ausencia de cristalización. Planos de detalle.

Resulta evidente, en las imágenes anteriores, la ausencia de cristalización en las cintas de metal amorfo vírgenes. Desde el plano general, en la figura 5.2, hasta el plano de detalle, en la figura 5.3, no es posible determinar la existencia de ningún núcleo cristalino en las muestras.

El segundo ejemplar, tratado y ensayado, empleado en el análisis SEM, es el correspondiente a la denominada muestra número 3, de la cual se puede comprobar su historial de ensayos en el anexo B. A continuación, se muestran las imágenes SEM, de la muestra tratada, en plano general:

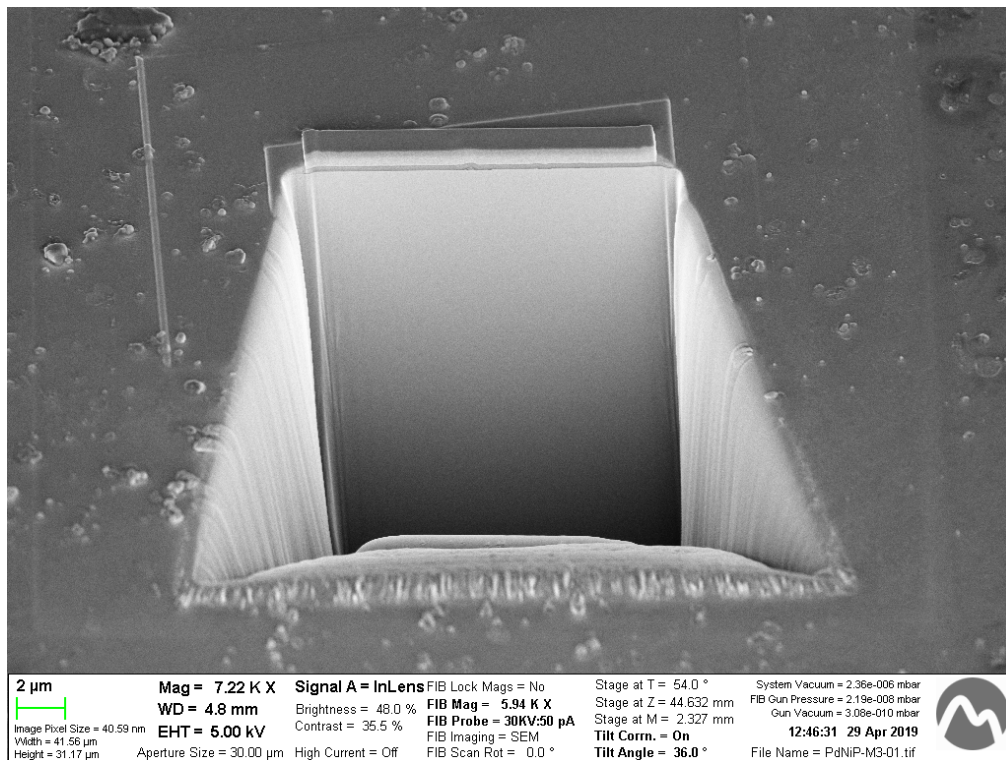
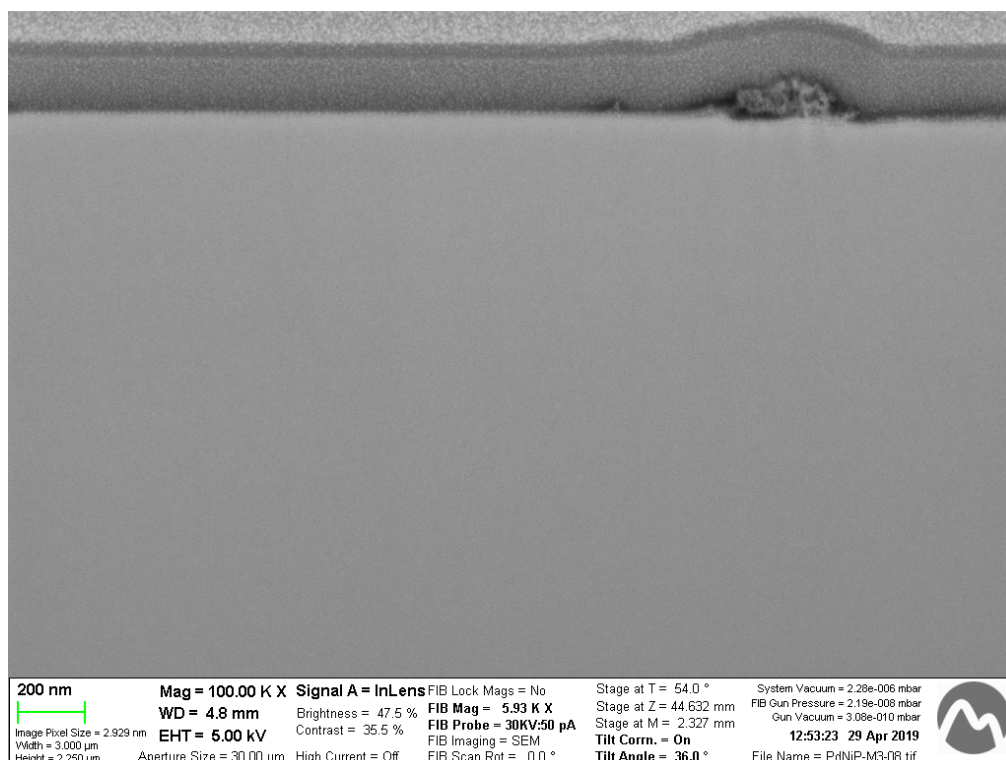
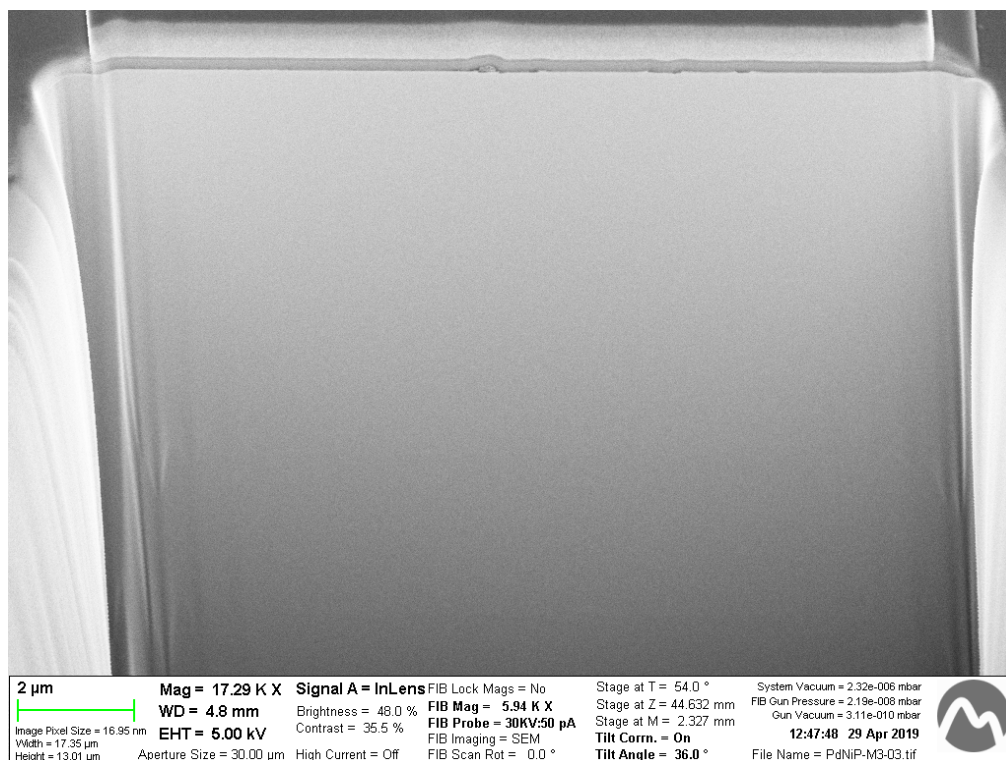


Figura 5.4. Análisis SEM de la muestra de PdNiP tratada. Aumento de 722.000x. Plano general.

Aunque no se puede descartar la presencia de algunos óxidos en la superficie de la muestra, el análisis de su sección interior tampoco muestra cristalización a simple vista. Así pues, es posible afirmar que, extrapolando los resultados al resto de muestras, para los ensayos realizados, los tratamientos térmicos no inducen la cristalización del material.

En las siguientes imágenes, en las figuras 5.5, se pueden apreciar varios aumentos de la figura 5.4, donde se confirma la ausencia de núcleos cristalinos. Así pues, se concluye que la muestra es amorfa, tal y como se había observado en los resultados de los ensayos XRD, antes del ensayo, pero también se confirma que permanece amorfa después de los ensayos realizados.



Figuras 5.5. Detalle ampliado del análisis SEM en figura anterior. Aumentos de 1.729.000x y 10.000.000x respectivamente. Se aprecia, claramente, ausencia de cristalización. Planos de detalle.

5.3. Espectroscopia mecánica (DMA)

La mayor parte de la investigación presente en éste documento se ha realizado utilizando los ensayos de tipo DMA; así pues, en éste apartado, se encuentra el grueso de resultados más importante del trabajo. A pesar de realizar múltiples ensayos, y de obtener algunos resultados no útiles debido a diferentes fallos experimentales, a continuación se muestran sólo aquellos datos que han demostrado mantener una reproducibilidad con los demás resultados obtenidos; para certificar la fidelidad de los datos, algunos se comparan con resultados similares obtenidos en la bibliografía.

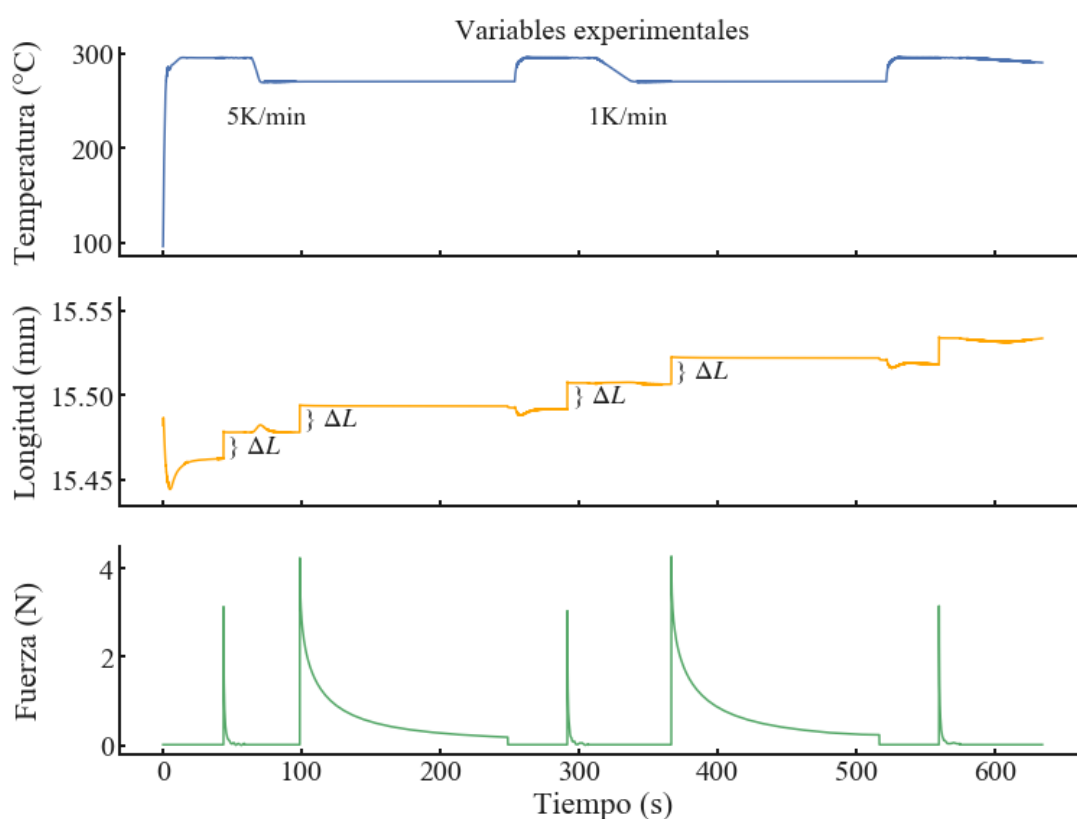


Figura 5.6. Patrón de los ensayos realizados en DMA. Se muestran las dos variables controladas (temperatura y longitud), y la variable obtenida (Fuerza).

En el DMA se han introducido tres parámetros: el protocolo de temperatura (diferente para cada caso), el porcentaje de elongación provocada respecto a la medida inicial durante los ensayos de relajación (0,1%), y la fuerza residual mínima en los intervalos de tiempo sin elongación aplicada (0,01N). Al forzarse una elongación del material aparece una fuerza de reacción determinada, la cual es medida en función del tiempo. Tal y como puede verse en la figura 5.6, en la muestra de un ensayo real llevado a cabo en el laboratorio, la evolución de las variables está determinada, y relacionada entre sí, a lo largo del tiempo.

En primer lugar, se aplica un incremento brusco de temperatura, el cual afecta claramente a la longitud medida en la muestra, puesto que puede verse cómo ésta tiene variaciones al ascender o descender la temperatura; éstas variaciones de longitud, durante los cambios de temperatura, son debidas a los efectos de dilatación tanto de la muestra como de las mordazas metálicas que la sujetan dentro de la cámara de ensayo. Por éste motivo, después de un cambio de temperatura, siempre se tuvo que estabilizar la misma durante un tiempo determinado (30 minutos), antes de proceder al ensayo de relajación aplicando una elongación en el material. En el caso de la figura 5.6, el protocolo de temperatura es formado por intervalos isotérmicos a dos temperaturas distintas, una en la zona de transición vítrea y otra por debajo, aplicando diferentes velocidades de enfriamiento para pasar de la temperatura alta a la baja. Pueden apreciarse diferentes pendientes en el descenso de temperatura, indicando las velocidades de enfriamiento de 5K/min o 1K/min, entre otros; cuánto más lento sea el enfriamiento, menor inclinación mostrará la rampa, y más tiempo se tardará en hallar la temperatura deseada.

En el diagrama de longitud de la figura 5.6 es posible ver que, de las diferentes zonas de comportamiento del material, tal y cómo se comentaba en el apartado de procedimiento, solamente tiene lugar el comportamiento plástico; esto es así porque, para éste caso, se está ensayando cerca de los 543K, y la deformación a partir de dicha temperatura es permanente, debido a las propiedades viscoelásticas del vidrio metálico. Por éste motivo, las elongaciones ΔL mostradas en la figura, que son de aproximadamente de unas 15 micras, nunca retornan elásticamente a un valor menor, provocando una acumulación de elongación permanente en el material después de cada ensayo de relajación.

Finalmente, en el diagrama de fuerza de la misma figura, se puede ver cómo, mientras actúa la elongación, la fuerza inicial tiene su máximo exponente sobre el tiempo inmediatamente posterior a la aplicación del diferencial de longitud; justo después, dicha fuerza desciende a una velocidad determinada, la cual vendrá condicionada por la temperatura de ensayo. La variación de estos datos son los de interés para el estudio en curso, puesto que indicarán la velocidad a la que el material deja de ejercer fuerza respecto a sus puntos de sujeción.

Gracias a los resultados obtenidos, se ha podido observar que, para algunas temperaturas, la curva de ajuste empleada (KWW) no es totalmente válida, puesto que ésta entiende que el valor de la tensión relativa tiende a cero, y los resultados de tiempo de relajación pueden no ser fiables para temperaturas donde éste hecho no suceda. Estas temperaturas se encuentran desde la temperatura ambiente hasta, aproximadamente, los 473K. Viendo que, a bajas temperaturas, la relajación nunca es total, no se alcanza jamás el valor de cero para la fuerza, con lo que, implícitamente, existirá una fuerza permanente de tipo elástico, es decir, la fuerza que haría el muelle del modelo de material viscoelástico de Maxwell [51] indicado anteriormente.

Por éste motivo existirá, en éstos casos, una asíntota horizontal, en el eje de fuerza, a partir de la cual no será posible descender más, y quedará una fuerza residual permanente, considerando que se ha alcanzado el valor máximo de relajación.

Se ha intentado realizar un ajuste para hallar dicha asíntota, pero no mostró resultados exitosos, puesto que el mismo ajuste era muy dependiente del tiempo empleado en el ensayo y de las velocidades de enfriamiento. Se vuelve a hablar de ello en el siguiente apartado. Después de varios análisis de datos de curvas de relajación, a diferentes temperaturas, y durante diferentes intervalos de tiempo, se ha decidido considerar confiables los parámetros de ajuste de la función de relajación obtenidos a temperaturas superiores a los 473K; a partir de dicha temperatura, se considera que la relajación acabaría siendo siempre total, si se esperara un tiempo suficiente. También se han realizado ensayos por debajo de los 473K, aunque se discute entonces la significación de los resultados del ajuste empleando el comportamiento de una función KWW (Ec. 4.2).

En los resultados hallados es posible determinar que, a mayor temperatura, más rápidos son los tiempos de relajación. Por ejemplo, en la figura 5.7 se puede observar, para distintos ensayos, la distribución de los valores de fuerza normalizada hallada al paso del tiempo, mostrado éste último en forma logarítmica, y cómo se adapta el ajuste a una función KWW, que permite obtener los tiempos de relajación del material en dichas condiciones. Así pues, es fácil ver como la caída sub-exponencial, esto es siguiendo la Ec. 4.2, con un exponente menor a uno, es más rápida para mayores valores de temperatura; por lo tanto, la relajación del material es más rápida a mayores temperaturas.

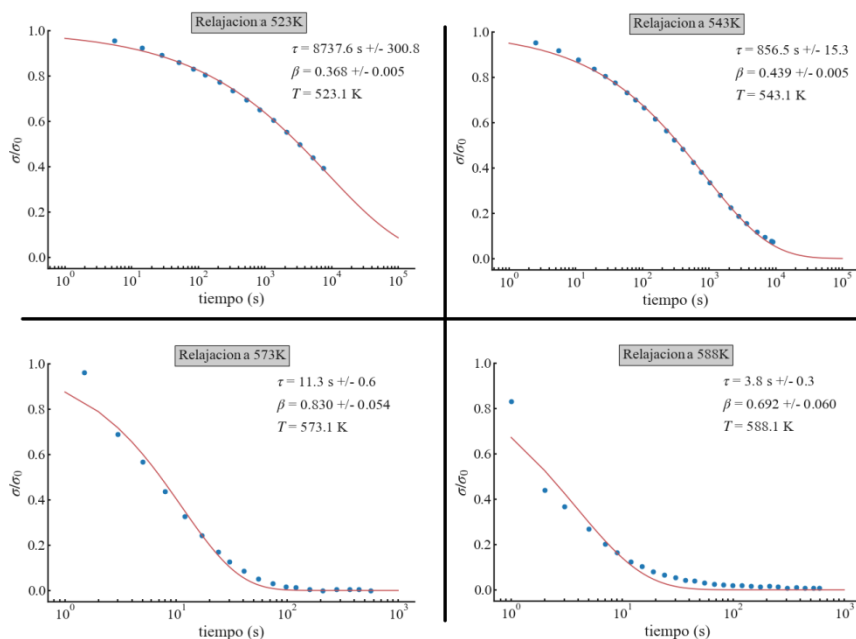


Figura 5.7. Curvas de relajación en relación al tiempo, para distintas temperaturas. Datos experimentales (símbolos) y ajustes a una función KWW (líneas).

Además, en la figura 5.7 se puede observar la ausencia de una fase β de relajación, o relajación secundaria, es decir, sólo se muestra una fase de relajación: la fase alfa. Si se mostrara la relajación secundaria, entonces, en los valores gráficos mostrados aparecerían dos descensos distintos de caída: una caída inicial rápida, que correspondería a la relajación β o secundaria, y una caída final, mucho más lenta, correspondiente a la relajación alfa. La relajación β no se ha encontrado en ninguno de los ensayos realizados, aunque se esperaba que pudiera ser visible para este material, en algún rango de temperaturas determinado. Esto puede tener diferentes motivos: puede ser debido a su ausencia, a que es demasiado rápida para la resolución temporal de nuestros ensayos, o a que su tiempo característico no es suficientemente diferente del de la relajación alfa y, por lo tanto, queda solapada con ella. Así pues, en éste estudio, no se ha considerado una relajación secundaria, simplificando el cálculo de los parámetros Tau y Beta de la función KWW utilizada.

Un objetivo de este estudio consiste en la determinación de cómo cambia la dinámica de relajación en función del estado de envejecimiento del vidrio. En la figura 5.8, se muestra un ejemplo de la variación en la velocidad de relajación, ubicada en una misma temperatura, para diferentes estados vítreos. Los diferentes estados se consiguieron enfriando desde la zona de transición vítrea a velocidades diferentes.

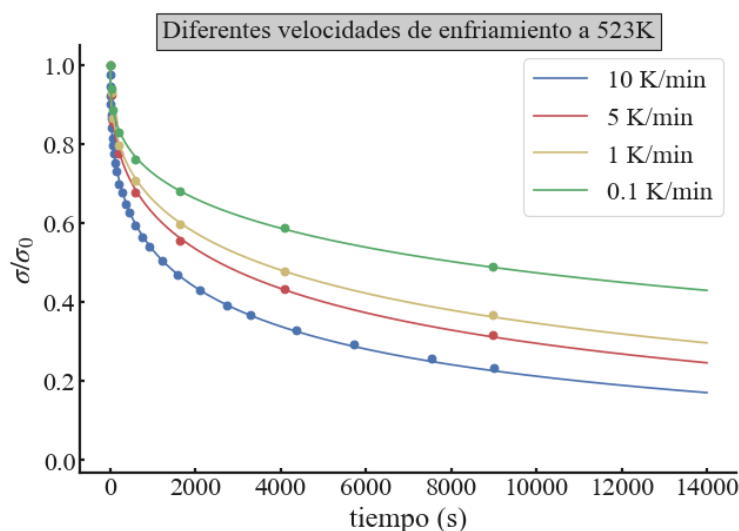


Figura 5.8. Curvas de relajación en relación al tiempo, para distintos estados vítreos.

En estos ensayos, primero se asciende la temperatura de la cámara hasta los 573K, con el objetivo de poner el material en la zona de transición vítrea y, de este modo, borrar los efectos de memoria del material, tal y como se expone en el apartado de propiedades. Es así como todos los ensayos parten del mismo estado, o un estado muy similar, del material.

Entonces, partiendo de los 573K, se desciende a una temperatura concreta, 523K en el caso de los datos mostrados en la figura 5.8, en diferentes ocasiones, y a velocidades de enfriamiento distintas. En la figura 5.8 y en la tabla 5.1 se puede observar la variación de los tiempos de relajación en función de las velocidades de enfriamiento a las que se ha sometido el material.

| Temp. (K) | V. Ref. (K/min) | Tau (s) | Error \pm (s) | % | Beta up | Error \pm | % |
|-----------|-----------------|---------|-----------------|------|---------|-------------|------|
| 523 | 10 | 3266,5 | 70,9 | 2,17 | 0,39 | 0,004 | 1,03 |
| 523 | 5 | 6218,9 | 241,3 | 3,88 | 0,414 | 0,009 | 2,17 |
| 523 | 1 | 8679,8 | 346,5 | 3,99 | 0,405 | 0,008 | 1,98 |
| 523 | 0.1 | 22191,7 | 1416,9 | 6,38 | 0,368 | 0,009 | 2,45 |

Tabla 5.1. Valores de velocidad de relajación (Tau) y Beta, para los distintos casos de la figura 5.8.

Viendo éstos resultados resulta fácil deducir que, una velocidad de enfriamiento más lenta, es decir, el hecho de mantener el material a temperaturas elevadas cerca de T_g durante un mayor tiempo, provoca, en el mismo, efectos de envejecimiento claros.

La determinación de los tiempos de relajación según el estado de envejecimiento es importante para varias aplicaciones. Por ejemplo, si quisiéramos deformar plásticamente el material para darle una forma determinada, en un proceso de conformación en caliente, podríamos hacerlo a 523 K siempre que la velocidad de deformación aplicada sea más lenta que $1/\text{Tau}$, ya que, de este modo, el material tiene tiempo de relajar su estructura durante el proceso de deformación. Si aplicáramos velocidades más rápidas durante el proceso de conformación, la deformación del material se volvería inhomogénea, apareciendo bandas de cizalla y, probablemente, la rotura o agrietamiento del material. La gráfica de la figura 5.8, nos indica que, según la velocidad de enfriamiento aplicada para llegar a 523 K, los tiempos de relajación son muy diferentes. También en aplicaciones de impresión 3D, u otros procesos de fabricación avanzada, el conocimiento del tiempo de relajación en función del estado de envejecimiento es fundamental para decidir los parámetros del proceso de fabricación. En el caso de éste estudio es importante, pues, fijar una velocidad de enfriamiento en los ensayos y respetarla para comparar los resultados, pues podrá determinar que exista una gran diferencia entre los datos obtenidos.

Los ensayos para determinar la diferencia de la dinámica de relajación entre estados vítreos, se realizaron para diferentes temperaturas. Como ejemplo se muestra, en la Figura 5.9, los resultados manteniendo una velocidad de enfriamiento de 10K/min y partiendo de los 573K, pero llegando a diferentes temperaturas. Como se espera, la velocidad de relajación aumenta con la temperatura.

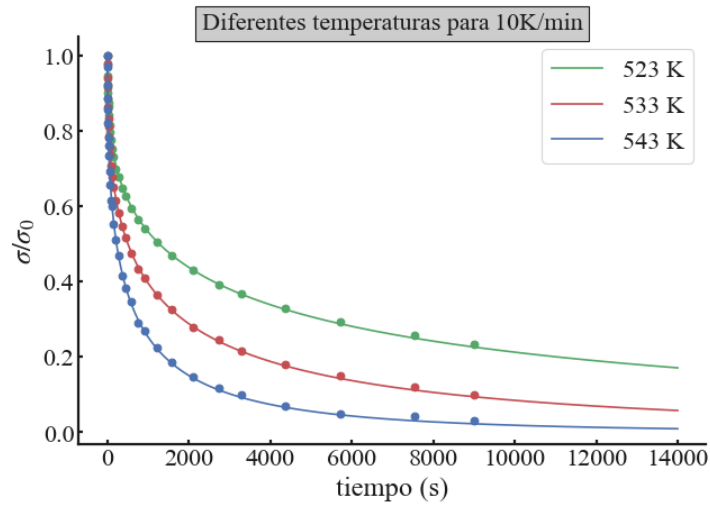


Figura 5.9. Curvas de relajación en relación al tiempo, para distintos diferenciales de temperatura. Datos experimentales (símbolos) y ajustes a una función KWW (líneas).

Cabe destacar que, para diferenciales de temperatura mayores, como por ejemplo 523K, será necesario descender una mayor cantidad de temperatura, lo que se convierte en un mayor tiempo de tratamiento térmico sobre la muestra y, por ello, además de los efectos mencionados anteriormente, se muestra un envejecimiento mayor comparado con el descenso a 543K, por ejemplo, donde existe un tiempo menor en el alcance de dicha temperatura.

En la tabla 5.2 se pueden ver, en color amarillo, los tiempos de relajación para los casos de la figura 5.9. Tal y como se comentaba, si se compara la velocidad de relajación para cada temperatura, resulta evidente ver cómo, a mayor temperatura, existe una mayor velocidad de relajación, pero se debe apreciar con atención los datos: para la velocidad de enfriamiento de 10K/min, el valor del tiempo de relajación (τ) a 533K es un 63% menor que el resultado para 523K (datos en color azul), mientras que la misma diferencia en el empleo de una velocidad de enfriamiento de 0,1K/min sitúa la τ de 533K en un 72% menor que su similar a 523K (datos en color marrón).

De éste modo, se ha tratado de establecer un paralelismo entre velocidades de enfriamiento y temperaturas de ensayo, dado que un cambio en alguna de estas variables podría modificar notablemente los resultados obtenidos. El tiempo que se mantenga la muestra a temperaturas por debajo de T_g afectará a los resultados obtenidos sin duda, por lo que es importante seguir siempre un procedimiento repetitivo. Es por ello que se han realizado los ensayos siguiendo el protocolo establecido para cada caso, con el objetivo de obtener datos fidedignos y comparables.

| Temp. (K) | V. Ref. (K/min) | Tau (s) | Error \pm (s) | % | Beta | Error \pm (s) | % |
|-----------|--------------------|---------|-----------------|------|-------|-----------------|------|
| 523 | 10 | 3266,5 | 70,9 | 2,17 | 0,39 | 0,004 | 1,03 |
| 533 | 10 | 1198,8 | 20,6 | 1,72 | 0,426 | 0,004 | 0,94 |
| 543 | 10 | 502,8 | 7,9 | 1,57 | 0,461 | 0,005 | 1,08 |

| Temp. (K) | V. Ref. (K/min) | Tau (s) | Error \pm (s) | % | Beta | Error \pm (s) | % |
|-----------|--------------------|---------|-----------------|------|-------|-----------------|------|
| 523 | 5 | 6218,9 | 241,3 | 3,88 | 0,414 | 0,009 | 2,17 |
| 533 | 5 | 2855,4 | 114,2 | 4,00 | 0,454 | 0,011 | 2,42 |
| 543 | 5 | 599,6 | 5,6 | 0,93 | 0,453 | 0,003 | 0,66 |

| Temp. (K) | V. Ref. (K/min) | Tau (s) | Error \pm (s) | % | Beta | Error \pm (s) | % |
|-----------|--------------------|---------|-----------------|------|-------|-----------------|------|
| 523 | 1 | 8679,8 | 346,5 | 3,99 | 0,405 | 0,008 | 1,98 |
| 533 | 1 | 2942,3 | 96,2 | 3,27 | 0,447 | 0,009 | 2,01 |
| 543 | 1 | 697,8 | 5,9 | 0,85 | 0,447 | 0,002 | 0,45 |

| Temp. (K) | V. Ref. (K/min) | Tau (s) | Error \pm (s) | % | Beta | Error \pm (s) | % |
|-----------|--------------------|---------|-----------------|------|-------|-----------------|------|
| 523 | 0.1 | 22191,7 | 1416,9 | 6,38 | 0,368 | 0,009 | 2,45 |
| 533 | 0.1 | 6400,7 | 176,3 | 2,75 | 0,423 | 0,007 | 1,65 |
| 543 | 0.1 | 1388,7 | 23,3 | 1,68 | 0,431 | 0,004 | 0,93 |

Tabla 5.2. Valores de velocidad de relajación (Tau) y Beta, para los distintos casos de la figura 5.9.

Otro de los estudios realizados, muy similar al de la figura 5.8, es el de ubicar los diferentes resultados obtenidos para distintas velocidades de enfriamiento dentro del espectro completo de temperaturas de ensayo. Con ello, se ha obtenido que, a medida que la temperatura se acerca a T_g , los valores de velocidad de relajación se van homogeneizando, independientemente del estado de envejecimiento según su procedencia.

Tal y como puede verse en la figura 5.10, en el diagrama Tau-Temperatura, existen tres zonas determinadas muy bien diferenciadas. La primera zona, entre 578K y 600K, es la zona regida por la ecuación VFT, donde se considera que el material está en estado de líquido sobreenfriado; en dicho estado, el material tiene la configuración energética del estado líquido, donde su energía interna se ve minimizada. Es decir, para una temperatura sólo hay un estado líquido posible. Con los datos obtenidos en la zona de líquido sobreenfriado es posible realizar el ajuste VFT, mencionado anteriormente, para hallar los valores de B y T_0 , con el fin de obtener el valor de fragilidad del material.

A pesar de obtener ligeras diferencias entre los resultados de B y T_0 , para los distintos ensayos efectuados en esta zona, se han elegido los que mejor representan al material, puesto que también son los resultados obtenidos de la manera que ofrece más fiabilidad: de manera continua cada 2,5 grados, desde los 578K hasta los 588K.

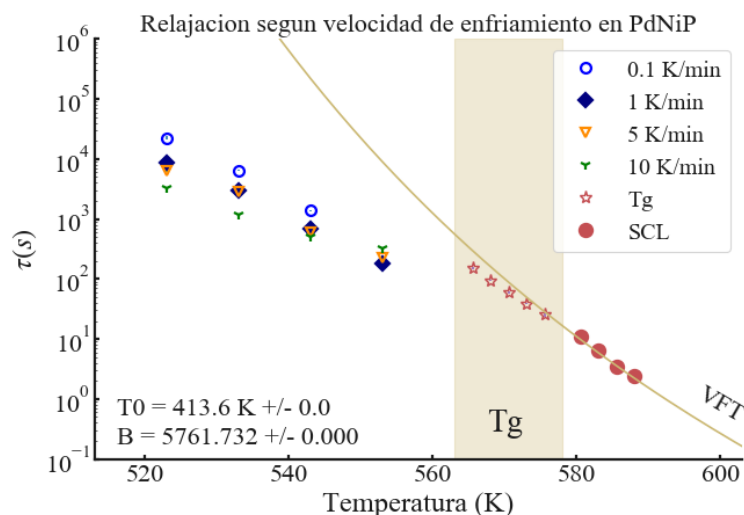


Figura 5.10. Gráfico de tiempo de relajación (τ) frente a temperatura para el ensayo dinámico, realizado con DMA, del material PdNiP. Entre 520K y 550K se exponen las diferencias según la velocidad de enfriamiento.

En la segunda zona, entre 563K y 578K, se encuentra una zona de transición donde se ubica la temperatura de transición vítrea (T_g); el valor de τ se hallará en posiciones ligeramente distintas, dentro de éste intervalo, según el protocolo del ensayo empleado y dependiendo de las velocidades de enfriamiento aplicadas. Es por ello que, para simplificar los datos, se ha empleado una zona de transición donde los resultados suelen ser siempre bastante similares, aunque se conoce que, en algún lugar de ésta zona, se produce el salto desde el estado de líquido sobreenfriado a una configuración vítrea.

Finalmente, la tercera zona, es claramente la del estado vítreo. En dicha zona, ubicada desde los 563K hasta la temperatura ambiente, pueden aparecer fenómenos de envejecimiento o variaciones según la velocidad de enfriamiento o, en general, la historia previa del material. Hay muchas variables que pueden mostrar resultados distintos para una misma temperatura dentro de ésta zona, aunque se trata de evitar, como ya se ha comentado, siguiendo protocolos de ensayo estrictos.

Lo que se puede observar en la figura 5.10 es que, dentro de la zona T_g y la zona VFT, la dispersión de resultados relativos a τ es muy poco significativa (en la zona VFT es extremadamente reducida), mientras que en la zona de configuración vítrea, dependiendo de las velocidades de enfriamiento que se apliquen, se puede alcanzar un valor distinto de τ según el caso. Por otro lado, entre 523K y

543K hay una dispersión bastante grande entre los valores obtenidos en las distintas velocidades de enfriamiento, mientras que, para 553K, se empiezan a estabilizar los resultados dentro de un intervalo mucho más pequeño, incluso cruzándose los valores. Las diferencias de tiempo de relajación entre los diferentes estados de envejecimiento conseguidos con diferentes temperaturas de enfriamiento, para la temperatura de 523 K, llegan casi a una orden de magnitud.

Finalmente, el ajuste VFT, indica los resultados que se muestran en la tabla 5.3, junto con los resultados del estudio de Zhao (2007) [52] y la diferencia porcentual entre ellos. Estos valores indican que los resultados en la zona VFT son muy parecidos a los hallados en bibliografía anterior, validando favorablemente los resultados de los mismos. El error hallado en los parámetros de ajuste ha sido de prácticamente cero, indicando que los resultados obtenidos son extremadamente cercanos a la recta de ajuste.

Gracias a los resultados numéricos de B y T_0 es posible determinar la fragilidad del material según la ecuación 4.4, explicada en el apartado de procedimientos, obteniendo un resultado de:

$$m = \frac{BT_g}{(T_g - T_0)^2 \ln 10} = \frac{5762 * 573}{(573 - 413,6)^2 \ln 10} = 56,4$$

El valor de la fragilidad hallado, cercano a 50, indica una fragilidad intermedia del material en su zona de líquido sobreenfriado, puesto que se encuentra justo a la mitad entre 20 y 80 unidades. Una vez más, el resultado hallado es muy cercano al encontrado en bibliografía, tal y como se puede ver en la tabla 5.3.

| | Resultados obtenidos | Zhao (2007) | % |
|---------------|-------------------------|-------------|-----|
| B (K) | 5762 | 5380 | 6,6 |
| T0 (K) | 413,6 | 419,0 | 1,3 |
| m | 56,4 | 53,0 | 6,0 |

Tabla 5.3. Valores de B, m y T_0 relacionados con la ecuación de la gráfica VFT. Comparativa con los resultados de Zhao (2007) y porcentajes de diferencia.

De éste modo, es posible afirmar que la zona perteneciente al comportamiento de líquido sobreenfriado ha quedado perfectamente caracterizada para los gráficos elaborados con la curva de ajuste VFT. Es interesante hacer notar que la curva VFT, una vez en temperaturas por debajo T_g , correspondientes al estado vítreo, es la cota máxima que pueden tener los valores de Tau obtenidos. En otras palabras, un vidrio ultra-envejecido tendría un tiempo de relajación cercano al que tendría el líquido sobreenfriado a esa temperatura, si es que fuera posible continuar en el estado líquido por

debajo de T_g . Por lo tanto, cualquier estado vítreo tendrá un tiempo de relajación más pequeño al indicado por la curva VFT para cada temperatura.

Recordemos que, una de las finalidades de éste proyecto, es la de comparar los resultados de un ensayo realizado con dinámicas macroscópicas (DMA) frente a un ensayo de dinámicas microscópicas (XPCS). El ensayo de XPCS tuvo un protocolo de desarrollo (el cuál se puede comprobar en el anexo C) donde se realizó un tratamiento térmico a la muestra antes del proceso de ensayo. Por ello, fue necesario realizar una prueba con muestras tratadas térmicamente de forma similar a las utilizadas en el ensayo XPCS, y muestras no tratadas ("*as quenched*"), para visualizar si la diferencia en los resultados podía ser significativa.

Así pues, se han realizado ensayos con muestras de dos tipos distintos, tal y como se puede ver en la figura 5.11: La primera, en color azul, muestra el desarrollo de resultados de una muestra no tratada en un protocolo donde se asciende la temperatura hasta llegar a las cercanías de T_g . La segunda, mostrada como triángulos verdes, ofrece los resultados hallados en tres temperaturas, para una muestra tratada, utilizando el mismo protocolo que en el ensayo XPCS.

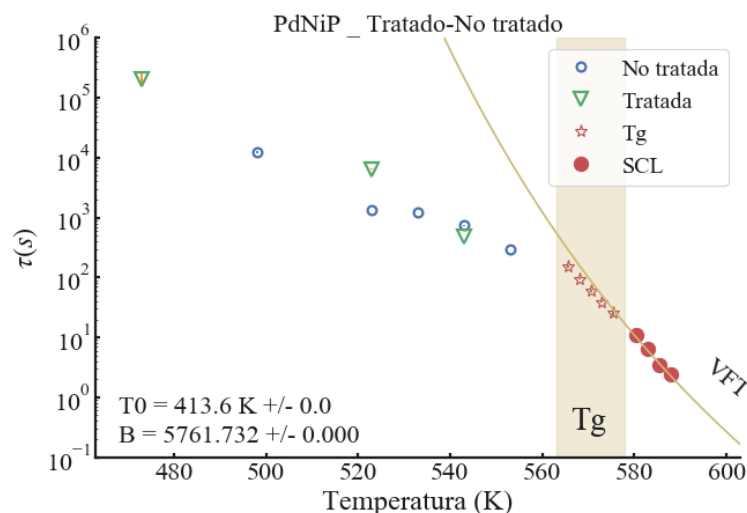


Figura 5.11. Gráfico de tiempo de relajación (τ) frente a temperatura para el ensayo dinámico, realizado con DMA, del material PdNiP. Se distribuyen dos tipos de muestras distintas: tratadas térmicamente y no tratadas.

Una vez más, siguiendo la tendencia de los resultados en los ensayos donde se observaba el envejecimiento, se puede ver cómo un tratamiento térmico hace tender al material hacia el equilibrio de la configuración energética de un líquido, puesto que se desplaza vertical y ascendentemente hacia la línea VFT. No se observa que suceda para el valor ubicado en 543K, puesto que se halla más cerca de T_g , convirtiéndose el resultado en más homogéneo. Así pues, cómo ya se

sabía, el tratamiento térmico causará un envejecimiento, pero será necesario determinar si dicho envejecimiento es sustancial en comparación con el estado de las muestras no tratadas.

Parece ser que, en temperaturas por debajo de los 530K la diferencia es notable, puesto que el envejecimiento ha modificado mucho la dinámica interna del material. No obstante, por encima de los 540K los resultados son bastante similares. También es cierto que, a menor temperatura, mayor error en la obtención del ajuste en los datos de relajación; de modo que, a menores temperaturas se pierde fidelidad en los resultados en el DMA, para las características de ensayo empleadas. La comparación con los tiempos de relajación obtenidos mediante XPCS se detalla en la siguiente subsección.

Como último dato a analizar, se ha comprobado la evolución del parámetro beta a lo largo del tiempo. Recordemos que el valor de Beta indica cómo se alarga la exponencial de relajación a lo largo del tiempo, siendo $\beta=1$ una exponencial pura correspondiente a una relajación de Debye con un solo tiempo de relajación bien definido en todo el material. Para β inferiores a 1, significará que existe una distribución de tiempos de relajación en lugar de un único tiempo, esto es esperado en sistemas desordenados como líquidos, vidrios, geles, materiales granulares y otros sistemas, ya que existe una no homogeneidad intrínseca de sus estructuras debido al desorden. Como más bajo es el valor de Beta, más amplia es la distribución de tiempos de relajación dentro del material.

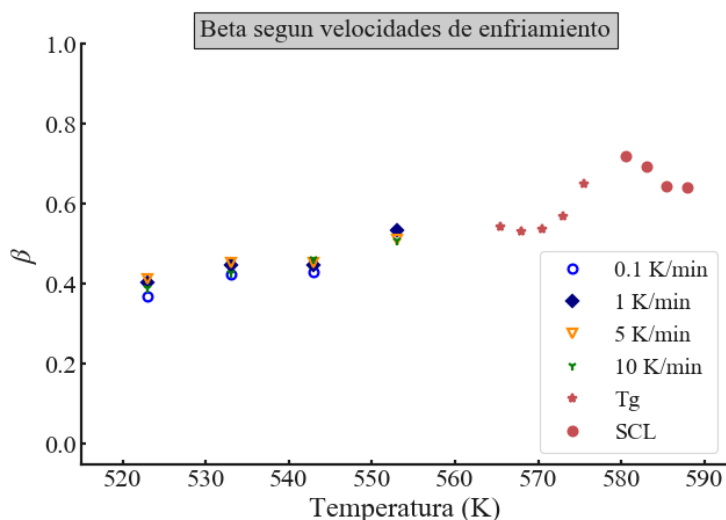


Figura 5.12. Gráfico de evolución del parámetro Beta a lo largo del tiempo. Contrastado con las diferentes velocidades de enfriamiento.

Cabría pensar que, a mayor temperatura, mejor fluencia tendrá el material y, por lo tanto, la probabilidad de unificar la distribución de tiempos de relajación aumentará. No obstante, en los resultados, tal y como se puede ver en la figura 5.12, se ha observado cómo, hasta los 580K se sigue

ésta tendencia, mientras que, por encima de ésta temperatura, se sufre una regresión en el valor del parámetro β . Por otro lado, se puede determinar que la diferencia en la velocidad de enfriamiento no causa grandes cambios en el resultado del parámetro β , puesto que las diferencias visibles son despreciables. Es interesante constatar que el cambio entre el estado vítreo y el estado de líquido sobreenfriado está muy presente en la distribución de tiempos de relajación del material, con un exponente tendiendo a valores entre 0.4-0.5 en el vidrio y un exponente entre 0.7-0.8 en el líquido. Esta información es importante para verificar los distintos modelos teóricos que intentan explicar la transición vítrea.

| Temperatura | Deformación elástica | Def. visco-elástica |
|-------------|----------------------|---------------------|
| 373 | 100% | 0% |
| 373 | 100% | 0% |
| 373 | 100% | 0% |
| 423 | 99% | 1% |
| 423 | 97% | 3% |
| 423 | 94% | 6% |
| 473 | 81% | 19% |
| 473 | 89% | 11% |
| 473 | 74% | 26% |
| 523 | 32% | 68% |
| 523 | 37% | 63% |
| 523 | 36% | 64% |
| 533 | 35% | 65% |
| 533 | 23% | 77% |
| 533 | 42% | 58% |
| 543 | 8% | 92% |
| 543 | 5% | 95% |
| 543 | 10% | 90% |
| 573 | 0% | 100% |
| 573 | 0% | 100% |
| 573 | 0% | 100% |

Tabla 5.4. Porcentajes de deformación elástica y visco-elástica según temperatura.

El último estudio realizado con el aparato de ensayos DMA es el referente a los porcentajes de deformación, dependiendo de la temperatura de ensayo (Tabla 5.4). Para diferentes temperaturas, se ha procedido a comprobar la medida inicial de la muestra, la medida durante la aplicación de tensión y la medida inmediatamente después del fin del ejercicio de fuerza, con tal de obtener los porcentajes de deformación elástica y visco-elástica (que comprende la deformación anelástica y

plástica) implícitos en el material según su estado energético. En la tabla 5.4 se pueden observar los resultados.

Se han realizado tres medidas para cada temperatura, para garantizar que el resultado es fidedigno. Tal y como puede verse, se sigue una tendencia en la que, a menor temperatura, mayor comportamiento elástico de la muestra. También, al acercarse la temperatura hacia la temperatura de transición vítrea, se puede observar como el material pierde toda su elasticidad para ceder plásticamente a la fuerza ejercida. De éste modo, se puede demostrar el comportamiento variable que provoca la variación de temperatura en los metales y cómo, a los metales vítreos, también se les puede conferir formas determinadas con el empleo de un incremento de temperatura y presión.

5.4. Dispersión de rayos X coherentes (XPCS)

Como se ha detallado anteriormente, la técnica XPCS permite caracterizar la dinámica a escala atómica. La aleación vítrea $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, objetivo de este trabajo, se investigó mediante esta técnica en el European Synchrotron Radiation Facility de Grenoble. Los resultados y protocolo del ensayo mediante método de análisis XPCS se incluyen en el anexo C. El estudio se realizó en Julio de 2018, por parte del Dr. Eloi Pineda y su equipo.

Los resultados obtenidos de los tiempos de relajación microscópica en diferentes temperaturas se han proyectado sobre un gráfico de tiempo de relajación en función de la temperatura, para ver si hay relación con los resultados obtenidos en el análisis DMA. Para considerar la comparación entre datos, se ha llevado a cabo en los ensayos de DMA un protocolo térmico muy similar al del ensayo realizado en la dispersión de rayos X coherentes, estando tiempos similares en cada una de las diferentes temperaturas, ya que la relajación del material cambia con el estado vítreo, y este último cambia en función de la historia térmica del material; el protocolo empleado en el ensayo DMA se puede consultar en el anexo D.

A continuación, en la figura 5.13, se muestran los datos de ambos ensayos sobre el mismo gráfico. Se observa que el comportamiento de los resultados del ensayo XPCS sigue un patrón muy marcado por el envejecimiento, puesto que los resultados en 523K y 543K deberían ser menores que los hallados en 473K si solo se tuviera en cuenta el aumento de movilidad atómica con la temperatura; además, para ésta temperatura, donde se ven tres lecturas consecutivas, las mismas son realizadas en tres instantes de tiempo distintos, dentro de un intervalo en que la temperatura ha sido constante. Esto muestra claramente el envejecimiento, puesto que el tiempo de relajación fue aumentando a medida que la muestra se mantuvo en la misma temperatura.

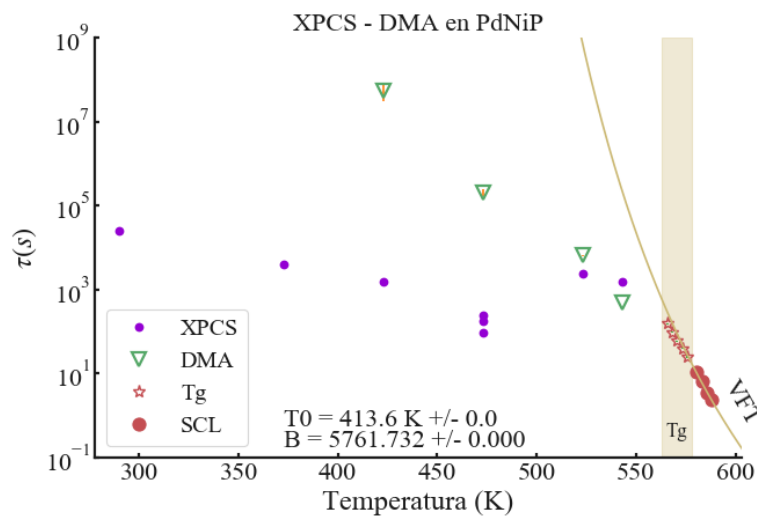


Figura 5.13. Comparativa entre resultados relativos a la velocidad de relajación obtenidos en ensayos DMA y los resultados obtenidos en los ensayos XPCS.

También es observable en el gráfico que la comparación de resultados entre DMA y XPCS es muy dispar por debajo de los 500K. De entrada, para temperaturas inferiores a 400K, no se han podido obtener resultados para el DMA, debido a que, en dichos ensayos, el comportamiento del material es mayoritariamente elástico, y no se observa una relajación mecánica suficiente para realizar ajustes con resultados fidedignos. En las temperaturas por debajo 500 K en que se han podido analizar los resultados DMA, los resultados de XPCS siguen una tendencia muy distinta. En cambio, para temperaturas más próximas a la zona de transición vítrea, se observa que los tiempos de relajación microscópica y de relajación mecánica son mucho más similares.

Finalmente, para la zona T_g y temperaturas superiores, se muestran los resultados de los ensayos de DMA ya discutidos anteriormente. En esta zona, los tiempos de relajación microscópica son demasiado pequeños para ser resueltos con XPCS en la línea de sincrotrón utilizada, debido al tiempo necesario para la adquisición de espectros del detector utilizado. Tal y como se ha dicho anteriormente, en esta zona, los resultados DMA se encuentran dentro de lo esperado y tienen muy poca dispersión, puesto que se hallan cerca o dentro de la zona de líquido sobreenfriado. Se han vuelto a mostrar estos resultados en esta gráfica para dar una visión completa de la evolución de los tiempos de relajación en todo el rango de temperaturas.

Un posible motivo de las diferencias entre XPCS y DMA son las rectas de ajuste empleadas para obtener los valores de relajación macroscópica en DMA: se ha comentado anteriormente como, por debajo de los 523K la relajación no es total y, por ende, utilizar un ajuste que tiende a cero (Ec. 4.2)

puede inducir a un error muy grande en el cálculo del tiempo de relajación. La relajación en estas temperaturas seguiría una función dada por:

$$f(t) = (1 - c) \exp^{-(t/\tau)^\beta} + c \quad (\text{Ec. 5.1})$$

donde c es el porcentaje de fuerza inicial que no se relajará nunca. Un comportamiento puramente elástico, sin ningún tipo de relajación, ya sea anelástica o viscosa, tendría $c=1$. Relativo a éste hecho, a partir de múltiples pruebas realizadas, cabe destacar que, aunque se puede ajustar los resultados con una función como la de la ecuación 5.1, que contenga un valor de fuerza asintótica a tiempos largos, en la zona de temperaturas de transición a un comportamiento con relajación total, los parámetros de ajuste obtenidos dependen del tiempo de duración del ensayo. Aunque se reconoce que sería necesario investigar cómo adaptar los ajustes al modelo de relajación con asíntota para obtener resultados independientes del tiempo de ensayo, se han explorado los resultados utilizando este ajuste a la ecuación 5.1.

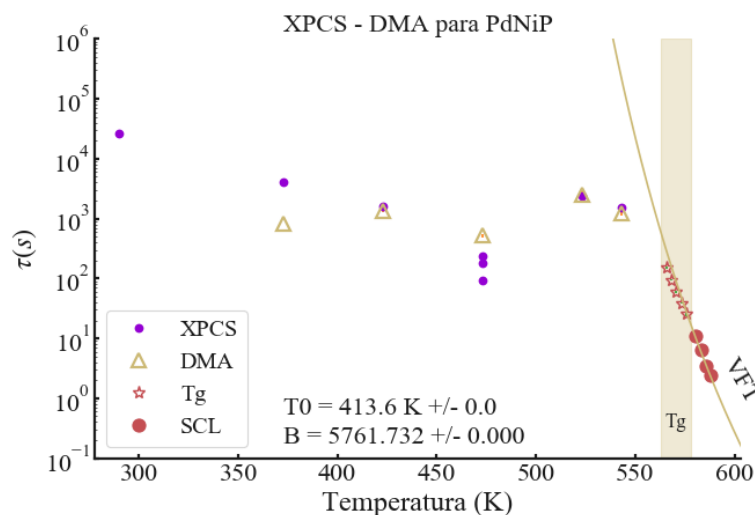


Figura 5.14. Comparativa entre resultados relativos a la velocidad de relajación obtenidos en ensayos DMA y los resultados obtenidos en los ensayos XPCS. Figura igual a figura 5.13, pero aplicando un ajuste asintótico a los resultados del DMA. Los resultados de ajuste se pueden ver en el anexo D.

En la Figura 5.14 se muestran los resultados ajustando una asíntota horizontal en los resultados del DMA, donde se supone que, a partir de la misma, al material le es imposible relajarse; en dicho valor se considera que el material está completamente relajado, dentro de sus posibilidades. A pesar de considerar los resultados cómo no concluyentes, es interesante analizar lo sucedido.

El primer paso sería identificar cada hito en el gráfico y sus razones de ser: los resultados de DMA (en color amarillo), para los valores de 373K y 423K, se han hallado provocando una elongación del 0,2%,

y empleando muestras no tratadas. Esto es debido a que los resultados regulares de DMA, aplicando una elongación del 0.1% mostraban una relajación demasiado pequeña para realizar el ajuste. Considerando un envejecimiento inicial mayor para las muestras examinadas mediante XPCS, los tiempos de relajación macroscópicos y microscópicos para estas temperaturas son coherentes.

Para las temperaturas de 533K y 543K, los resultados se han vuelto muy parecidos, éste hecho viene dado a que se acerca a la zona T_g , con lo que la dispersión de resultados decrece en todos sus aspectos. Queda claro que, al limitar una asíntota en la fuerza ejercida en los ensayos DMA, se produce un descenso mayúsculo de los resultados de tiempo de relajación. En la zona de transición vítrea y VFT, el ajuste con la ecuación 5.1 produce una asíntota con valor de cero, por lo que, en realidad, no es necesaria una asíntota: los resultados son los mismos o muy similares al cálculo sin asíntota.

La zona ubicada entre los 450K y los 560K, aproximadamente, es una zona donde el ajuste, a falta de confirmar su funcionamiento correcto, sería válido, puesto que ofrece resultados más cercanos a los hallados en el ensayo XPCS. A pesar de ser más cercanos, es fácil ver cómo, a medida que la temperatura desciende, va apareciendo diferencia entre los resultados del ensayo DMA y los hallados en sincrotrón. Dichas diferencias se hacen presentes a más baja temperatura.

Como se ha comentado anteriormente, en la zona ubicada desde la temperatura ambiente hasta los 450K es muy difícil hallar resultados con el DMA, puesto que las elongaciones provocadas no han sido suficientes para obtener una fuerza resultante adecuada para la lectura de datos, además que el ajuste asintótico puede inducir a error, para determinados casos.

Así pues, a pesar de que se duda de la fiabilidad del ajuste empleado para temperaturas bajas, la comparación entre las figuras 5.13 y 5.14 permite unas primeras conclusiones preliminares. En primer lugar, a temperaturas cerca de la transición vítrea, donde la relajación es total o prácticamente total, la dinámica microscópica observada por XPCS controla la relajación macroscópica. Es decir, la relajación de la fuerza mecánica se produce mediante el movimiento intrínseco de los átomos a esa temperatura, cabe recordar que en los experimentos XPCS no hay ninguna fuerza aplicada sobre el material. En segundo lugar, para temperaturas inferiores de 500K, parece que la dinámica atómica observada por XPCS no es capaz de relajar toda la fuerza aplicada. Porqué dinámicas atómicas similares, incluso más rápidas en el caso de temperaturas bajas pero estados no envejecidos, no son capaces de conseguir una relajación mecánica completa en unos casos y sí en otros es una cuestión sin respuesta teórica en este momento.

***** PÁGINA EN BLANCO *****

6. Análisis del impacto ambiental

Hoy en día es muy importante planificar de antemano el impacto ambiental que puede tener como consecuencia una acción concreta o una cadena de las mismas. La relación de éste proyecto con el medio ambiente es muy clara: desde la creación de las muestras, realizando una fundición de materia prima, hasta la culminación de los ensayos, no se ha producido ningún daño ambiental; ni siquiera se ha corrido el riesgo.

Las fundiciones se realizan en maquinaria que aíslan los pocos gases que se puedan producir en la fundición del metal, y los ensayos se realizan con gas Nitrógeno como asistencia, el cuál es inerte en atmósfera, tal y cómo puede verse en la figura 6.1. La electricidad empleada sí que puede generar un desgaste ambiental, pero no se ha empleado altas tensiones, por lo que no debe ser considerada.

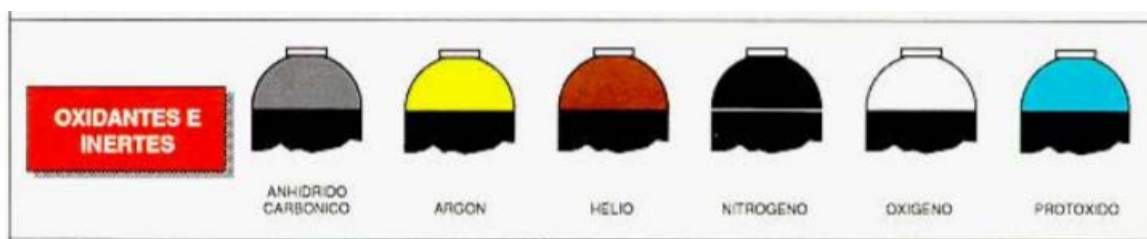


Figura 6.1. Normativa de colores de las bombonas de gas oxidante y/o inerte [Obtenida de la guía de buenas prácticas “NTP198: Gases comprimidos” del Ministerio de Trabajo y asuntos sociales de España].

Tampoco se han empleado productos químicos durante la producción o los ensayos, a parte de un poco de glicerina, la cual también es inerte. Aun así, en el Campus Diagonal Besòs, se dispone de un servicio de recogida de productos químicos, gestionado por la empresa ECOCAT, los cuales deben ir etiquetados estrictamente; después de su recogida, se tratan para su reconversión o destrucción.

Ningún equipamiento se ha utilizado por encima de las necesidades relativas al ensayo a desarrollar, con el objetivo de ahorrar recursos y evitar pérdidas energéticas o creación de residuos innecesarios.

***** PÁGINA EN BLANCO *****

7. Conclusiones

El objetivo principal de éste proyecto es caracterizar la relajación mecánica de un vidrio metálico y correlacionarla con los resultados obtenidos en un ensayo de tipo XPCS, para intentar entender el origen microscópico del comportamiento mecánico. Con éste fin, se ha tenido que realizar un recorrido experimental para analizar algunos de los diferentes aspectos del estado vítreo y sus peculiaridades.

En primer lugar, cabe destacar que el material ensayado, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, es un material con una gran GFA. Dada la confirmación que las muestras realizadas ya eran amorfas en su estado macizo, los resultados de su ensayo SEM, después de tratar térmicamente una muestra a muy alta temperatura, no hacen más que confirmar la excelente capacidad de dicho material por evitar la cristalización. Por éste motivo, y teniendo en cuenta el alto valor económico de la materia prima, se podría decir que éste material es muy apropiado para aplicaciones técnicas de alto valor añadido y para estudios del estado vítreo en metales, debido a su fácil producción y estabilidad frente a la cristalización.

Uno de los aspectos que había pasado desapercibido anteriormente, pero tiene una importancia mayor en el proceso de ensayo con un equipo DMA, es el hecho que la temperatura debe estabilizarse durante un tiempo determinado antes de proceder a la elongación de la muestra. Esto es así porque, debido a los movimientos naturales de dilatación térmica de las mordazas y la propia muestra, se debe esperar a hallar una estabilidad de la cámara y de los datos obtenidos antes de efectuar cualquier acción. De éste modo, es cierto que se 'pierde' tiempo y se gastan recursos, pero es un modo de asegurarse unos resultados fidedignos. La realización de este trabajo ha servido para determinar el tiempo necesario para conseguir evitar este efecto.

Respecto a los resultados, se pueden racionalizar mejor separados por zonas según la temperatura, considerando como áreas distintas la zona de líquido sobreenfriado (con una dinámica que sigue la función VFT), el intervalo alrededor de T_g y la zona claramente vítrea. Creemos que es correcto hacer una diferencia entre estas tres zonas. Sobre la zona determinada por la recta de ajuste VFT, cabe destacar que los resultados obtenidos son coherentes con los resultados encontrados en la bibliografía, pero obtenidos mediante otras técnicas. El parámetro de fragilidad encontrado indica que se está frente a un material con un comportamiento líquido de fragilidad intermedia, tal como se esperaba. Así pues, los resultados en la zona del líquido sobreenfriado se consideran de acuerdo con lo esperado, y han permitido la caracterización directa de la función de relajación mecánica en el estado de equilibrio metaestable de la configuración líquida por primera vez.

El intervalo alrededor de T_g ha sido un poco ambiguo de trabajar, puesto que es, claramente, una zona de incertidumbre. Dentro de éste intervalo se han observado variaciones que justificarían la

realización de otro estudio. A pesar de que parecía que los valores debían mantenerse siempre en un mismo baremo, se ha podido observar cómo se han hallado algunos resultados ligeramente variables en dicha zona. Puesto que en ella se ubica el punto T_g , variable según la velocidad de enfriamiento del material, se ha entendido que se pueden estar probando estados diferentes según las velocidades de enfriamiento o, en general, según los protocolos térmicos de cada ensayo. En otras palabras, la utilización de ‘recorridos’ distintos para cada caso, varía el rumbo de la curva de tiempos de relajación en función de la temperatura. El estudio de ésta zona se ha originado a partir de los resultados del presente trabajo, pero se encuentra aún en proceso de ejecución.

Además, se establece, mediante la observación de los tipos de deformación obtenidos, que, dependiendo de cada temperatura, los porcentajes de deformación plástica ascienden al ascender la temperatura de ensayo. De este modo, tal y como se esperaba, se puede determinar que, dicho vidrio metálico, es altamente deformable de manera plástica cuando se acerca a la temperatura de transición vítrea. No obstante, a temperaturas por debajo de los 373K es completamente un sólido elástico.

De las tres zonas establecidas en éste trabajo, sin duda la zona vítrea es la más compleja de todas, como ya era sabido. Dentro de la misma, se ha podido demostrar como el envejecimiento y las velocidades de enfriamiento influyen directamente en los resultados obtenidos en dicha zona. Los materiales envejecidos y aquellos que tienen un tiempo de enfriado más lento, presentaran una respuesta más lenta a la aplicación de una fuerza externa, siendo menos deformables y más quebradizos; mientras tanto, los materiales que han tenido velocidades de enfriamiento más rápidas, y, por lo tanto, no han tenido oportunidad de envejecer demasiado, cederán mejor ante una elongación, pues la movilidad de sus átomos será mayor.

De éste modo, como base principal, debido a los efectos de envejecimiento y velocidad de enfriamiento, siempre que se ensayen muestras dentro de la zona vítrea, se deben repetir los protocolos de temperatura de manera idéntica, puesto que una variación podría alterar los resultados obtenidos. Así pues, se confirma que los tratamientos térmicos realizados en las muestras del ensayo de DMA, con intención de realizar una correlación con los resultados hallados en el ensayo XPCS, eran completamente necesarios.

Los resultados hallados referentes al parámetro Beta, responsable de indicar cómo se alarga la relajación a lo largo del tiempo y como se separa de una exponencial pura, por un lado han sido satisfactorios, puesto que aumentan cuando incrementa la temperatura, tal y como era de esperar; pero para la zona del líquido sobreenfriado, dichos valores han sufrido un descenso no esperado. No se ha conseguido determinar el motivo de dicho comportamiento, puesto que la distribución de los tiempos de relajación debería unificarse progresivamente a mayor temperatura.

En relación a los resultados de correlación mostrados entre los datos hallados en los ensayos de relajación mecánica y los obtenidos en el ensayo XPCS, caben destacar diferentes aspectos. En primer lugar, con los parámetros de configuración empleados en la máquina DMA, no se han hallado resultados para temperaturas inferiores a los 473K; es por ello que la comparación de datos se presenta complicada, puesto que sólo se pueden correlacionar cuatro temperaturas con total certeza. De ellas, dos tienen una similitud aceptable, pero las otras no.

Se ha discutido mucho sobre si utilizar el ajuste asintótico en la obtención de los tiempos de relajación relativos a los resultados del DMA, sabiendo que puede inducir un error grande, pero aun así, la conclusión que se puede obtener de ambos resultados (utilizando el ajuste de asíntota y el ajuste de tendencia a cero) es que, para temperaturas superiores a 500K existe cierto grado de correlación entre ambos ensayos, mientras que, para temperaturas inferiores a 500K, solo el ajuste asintótico produce tiempos de relajación comparables con los de la dinámica interna del material medida con XPCS.

Inicialmente, se atribuía la diferencia en los resultados a una sobreestimación del ajuste sobre los datos del DMA, es decir, se pensaba que los datos de velocidad de relajación se estaban sobredimensionando porque se suponía que el material se relajaba en su 100%, mientras que, en la realidad, quedan fuerzas remanentes que no permiten éste hecho, alcanzando la relajación máxima permitida en un menor tiempo. Aun así, viendo que, con el uso de ajuste, tampoco se establecía una correlación directa en dicha temperatura, aunque los valores se encontraran más cerca, y viendo que la asíntota de ajuste fallaba para cálculos en temperaturas inferiores, se entendió que, probablemente, no se puedan sacar conclusiones determinantes.

Así pues, se concluyó que, probablemente, y a falta de más ensayos para confirmación, las dinámicas internas a baja temperatura no son comparables entre un ensayo de XPCS y uno de DMA. Asimismo, parece que las dinámicas internas a altas temperaturas, por encima de los 500K, sí que pueden mantener una correlación entre los resultados obtenidos en dichos ensayos. Cabe recordar que los ensayos no se reproducen de la misma forma. En el ensayo XPCS, la muestra no recibe ninguna excitación externa, puesto que se analizan sus dinámicas de relajación en reposo; mientras que, en el ensayo realizado en DMA, es necesario forzar una elongación sobre la muestra, para poder observar las dinámicas de relajación, ya que, de lo contrario, no sería posible. De éste modo se entiende que, cuando el material recibe una entrada de energía suficiente, en forma de temperatura, los movimientos internos de la estructura se asemejan bastante entre una muestra en reposo y una muestra que recibe una excitación adicional; para éste caso, los resultados obtenidos podrían ser parecidos, independientemente de qué tipo de ensayo se realice. Por otro lado, si la entrada energética no es suficientemente elevada, las dinámicas ejercidas fruto de la elongación forzada,

producen unos resultados distintos en comparación a los hallados en la naturaleza propia del material, los que se encuentran en los resultados de XPCS.

Para concluir el trabajo, se quiere lanzar propuestas para ciertos puntos de mejora en el proyecto, puesto que la investigación en éste estudio sólo es un principio, y existe la idea de cómo podría establecerse dicha continuación.

En primer lugar, en los ensayos de DMA, se podría alterar el parámetro de porcentaje de elongación provocada, que era de $\epsilon=0,1\%$, ascendiéndolo a $\epsilon=0,2\%$. Se ha podido ver que, de éste modo se podrían hallar resultados en valores de temperatura inferiores a los 473K. Al aumentar la elongación, también se aumentará la fuerza ejercida, pero no debería ser un inconveniente, puesto que el estudio se realiza en magnitudes de elongación muy pequeñas.

Aun así, hallar datos puntuales sobre los ensayos, no serviría de nada sin la confección de un método de ajuste satisfactorio a una función que presente una asíntota, donde no es posible que el material se relaje más, pudiendo determinar valores de velocidad de relajación más ajustados a la realidad. El estudio del ajuste con asíntota no es fácil, puesto que se deben considerar muchas variables: que los resultados sean coherentes según temperatura, que no haya incongruencias, etc. Es importante el empleo de la asíntota con una función correctamente hallada ya que, de lo contrario, siempre se van a sobredimensionar los resultados para temperaturas inferiores a los 473K.

Finalmente, otro campo de estudio es la zona de transición vítrea, la que se ha indicado como T_g . Dicha zona puede ser de mucho interés para determinar los fenómenos físicos que suceden cuando el material se acerca a la temperatura de T_g , y cómo ésta afecta a la viscosidad del material y a sus velocidades de relajación. Sería interesante ver los efectos de diferentes posibles recorridos para pasar del estado vítreo hasta la zona de líquido sobreenfriado, con el rango de diferentes T_g para cada caso.

8. Análisis económico del proyecto

Los datos económicos presentes en éste apartado son puramente orientativos, a pesar de tratar de ajustarse lo máximo posible a los costes reales de la investigación motivada por éste trabajo. A continuación, se dividen los gastos producidos según razón y, finalmente, se añade una totalización.

| Mano de obra | | | |
|-------------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| | Cantidad (h) | Precio (€/h) | Coste final (€) |
| Ingeniero Junior | 720 | 0 | 0 |
| Director de proyecto | 60 | 62 | 3720 |
| Técnico de laboratorio | 9 | 53,52* | 481,68 |
| Total: | | | 4.201,68 € |

Tabla 8.1. Costes derivados de los recursos humanos empleados. *Valores obtenidos de la página web oficial del *Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria multiescala de Barcelona*.

| Uso de equipamiento | | | |
|--------------------------------|--------------|--------------|-----------------|
| | Cantidad (h) | Precio (€/h) | Coste final (€) |
| SEM | 4 | 106,74* | 426,96 |
| XRD | 5 | 36,41* | 182,05 |
| Coste Fabricación PdNiP | 4 | 90 | 360,00 |
| Total: | | | 969,01 € |

Tabla 8.2. Costes derivados del uso de máquinas externas al laboratorio propio. *Valores obtenidos de la página web oficial del *Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria multiescala de Barcelona*.

| Materia prima | | | |
|---------------------|--------------|--------------|-----------------|
| | Cantidad (g) | Precio (€/g) | Coste final (€) |
| Paladio (Pd) | 0,32 | 38,21 | 12,23 |
| Níquel (Ni) | 0,32 | 0,02 | 0,01 |
| Fósforo (P) | 0,16 | 0,01 | 0,01 |
| Total: | | | 12,25 € |

Tabla 8.3. Costes derivados de la compra de materia prima para realizar las muestras.

| Otros | | | |
|---------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| | Nº botellas | Precio (€/bot) | Coste final (€) |
| Nitrógeno (N) - DMA | 10 | 40 | 400 |
| | | | |
| Otros materiales | (Guantes, glicerina, etc.) | | 25 |
| Total: | | | 425,00 € |

Tabla 8.4. Costes derivados de la compra otros materiales.

Los detalles específicos sobre el empleo de Nitrógeno durante los ensayos de DMA vienen implícitos en el anexo B, donde se concreta el tiempo empleado en cada ensayo y, al final del documento, se especifica la totalidad de tiempo que puede emplearse una botella de Nitrógeno, además del tiempo total empleado en los ensayos, sabiendo, así, la cantidad total de botellas utilizadas.

A continuación se muestra la totalización de gastos:

| TOTAL | |
|----------------------------------|-------------------|
| Mano de obra | 4.201,68 € |
| Uso de equipamiento | 969,01 € |
| Materia prima | 12,25 € |
| Otros | 425,00 € |
| Coste total investigación | 5.607,94 € |

Tabla 8.5. Totalización de los costes y cantidad final.

Así pues, tal y como puede verse en la figura 8.5, la investigación referente a éste documento **ha tenido un coste de 5608€.**

Bibliografía

- [1] E. Pineda, P. Bruna, B. Ruta, M. Gonzalez-Silveira, D. Crespo, Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics, *Acta Mater.* 61 (2013) 3002–3011. doi:10.1016/J.ACTAMAT.2013.01.060.
- [2] B. Ruta, Y. Chushkin, G. Monaco, L. Cipelletti, V.M. Giordano, E. Pineda, P. Bruna, Relaxation dynamics and aging in structural glasses, in: *AIP Conf. Proc.*, American Institute of Physics, 2013: pp. 181–188. doi:10.1063/1.4794566.
- [3] B. Ruta, E. Pineda, Z. Evenson, Relaxation processes and physical aging in metallic glasses, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017) 503002. doi:10.1088/1361-648X/aa9964.
- [4] Z. Evenson, B. Ruta, S. Hechler, M. Stolpe, E. Pineda, I. Gallino, R. Busch, X-Ray Photon Correlation Spectroscopy Reveals Intermittent Aging Dynamics in a Metallic Glass, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 175701. doi:10.1103/PhysRevLett.115.175701.
- [5] W. KLEMENT, R.H. WILLENS, P. DUWEZ, Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys, *Nature.* 187 (1960) 869–870. doi:10.1038/187869b0.
- [6] C.. Bennett, D.. Polk, D. Turnbull, Role of composition in metallic glass formation, *Acta Metall.* 19 (1971) 1295–1298. doi:10.1016/0001-6160(71)90064-2.
- [7] H.S. Chen, C.E. Miller, Centrifugal spinning of metallic glass filaments, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 49–54. doi:10.1016/0025-5408(76)90213-0.
- [8] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto, Glass-forming ability of alloys, *J. Non. Cryst. Solids.* 156–158 (1993) 473–480. doi:10.1016/0022-3093(93)90003-G.
- [9] H.. Chen, Glass temperature, formation and stability of Fe, Co, Ni, Pd and Pt based glasses, *Mater. Sci. Eng.* 23 (1976) 151–154. doi:10.1016/0025-5416(76)90185-3.
- [10] A.J. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull, Bulk formation of a metallic glass: $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 716–717. doi:10.1063/1.93645.
- [11] C.J. Byrne, M. Eldrup, Bulk metallic glasses, *Science* (80-.). (2008). doi:10.1126/science.1158864.
- [12] A. Peker, W.L. Johnson, A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2342–2344. doi:10.1063/1.110520.
- [13] Z.P. Lu, C.T. Liu, J.R. Thompson, W.D. Porter, Structural Amorphous Steels, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 245503. doi:10.1103/PhysRevLett.92.245503.
- [14] H.-B. Yu, Y. Luo, K. Samwer, Ultrastable Metallic Glass, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5904–5908. doi:10.1002/adma.201302700.
- [15] M. Lüttich, V.M. Giordano, S. Le Floch, E. Pineda, F. Zontone, Y. Luo, K. Samwer, B. Ruta, Anti-

- Aging in Ultrastable Metallic Glasses, *Phys. Rev. Lett.* 120 (2018) 135504. doi:10.1103/PhysRevLett.120.135504.
- [16] Z.-H. Jiang, Q.-Y. Zhang, The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014) 144–215. doi:10.1016/J.PMATSCI.2013.12.001.
- [17] D.R. Uhlmann, A kinetic treatment of glass formation, *J. Non. Cryst. Solids.* 7 (1972) 337–348. doi:10.1016/0022-3093(72)90269-4.
- [18] J.M. Cowley, Short-Range Order and Long-Range Order Parameters, *Phys. Rev.* 138 (1965) A1384–A1389. doi:10.1103/PhysRev.138.A1384.
- [19] J.M. Cowley, An Approximate Theory of Order in Alloys, *Phys. Rev.* 77 (1950) 669–675. doi:10.1103/PhysRev.77.669.
- [20] A.R. Yavari, A new order for metallic glasses, *Nature.* 439 (2006) 405–406. doi:10.1038/439405a.
- [21] J.M. Hutchinson, Determination of the glass transition temperature, *J. Therm. Anal. Calorim.* 98 (2009) 579–589. doi:10.1007/s10973-009-0268-0.
- [22] J.F. Löffler, J. Schroers, W.L. Johnson, Time–temperature–transformation diagram and microstructures of bulk glass forming Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 681–683. doi:10.1063/1.127084.
- [23] S.B. Lee, N.J. Kim, Kinetics of crystallization in continuously cooled BMG, *Mater. Sci. Eng. A.* 404 (2005) 153–158. doi:10.1016/J.MSEA.2005.05.038.
- [24] D. Turnbull, Under what conditions can a glass be formed?, *Contemp. Phys.* 10 (1969) 473–488. doi:10.1080/00107516908204405.
- [25] A. Takeuchi, A. Inoue, Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. A.* 304–306 (2001) 446–451. doi:10.1016/S0921-5093(00)01446-5.
- [26] N. Nishiyama, A. Inoue, Supercooling investigation and critical cooling rate for glass formation in Pd–Cu–Ni–P alloy, *Acta Mater.* 47 (1999) 1487–1495. doi:10.1016/S1359-6454(99)00030-0.
- [27] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306. doi:10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
- [28] Z.P. Lu, H. Tan, S.C. Ng, Y. Li, The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses, *Scr. Mater.* 42 (2000) 667–673. doi:10.1016/S1359-6462(99)00417-0.
- [29] Z.P. Lu, C.T. Liu, A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 50 (2002) 3501–3512. doi:10.1016/S1359-6454(02)00166-0.
- [30] Y. Sun, A. Concustell, A.L. Greer, Thermomechanical processing of metallic glasses: extending the range of the glassy state, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16039. doi:10.1038/natrevmats.2016.39.

- [31] P. Luo, Y.Z. Li, H.Y. Bai, P. Wen, W.H. Wang, Memory Effect Manifested by a Boson Peak in Metallic Glass, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 175901. doi:10.1103/PhysRevLett.116.175901.
- [32] J. Saida, R. Yamada, M. Wakeda, S. Ogata, Thermal rejuvenation in metallic glasses, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 152–162. doi:10.1080/14686996.2017.1280369.
- [33] D. Fiocco, G. Foffi, S. Sastry, Encoding of Memory in Sheared Amorphous Solids, *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014) 025702. doi:10.1103/PhysRevLett.112.025702.
- [34] M.F. Ashby, A.L. Greer, Metallic glasses as structural materials, *Scr. Mater.* 54 (2006) 321–326. doi:10.1016/J.SCRIPTAMAT.2005.09.051.
- [35] C.R. Clayton, *Materials science and engineering: An introduction*: by W. D. Callister Jr.; published by Wiley, Chichester, West Sussex, 1985; 602 pp.; price, £40.40, *Mater. Sci. Eng.* 94 (1987) 266–267. doi:10.1016/0025-5416(87)90343-0.
- [36] A.L. Greer, Metallic glasses...on the threshold, *Mater. Today.* 12 (2009) 14–22. doi:10.1016/S1369-7021(09)70037-9.
- [37] M. Chen, A brief overview of bulk metallic glasses, *NPG Asia Mater.* 3 (2011) 82–90. doi:10.1038/asiamat.2011.30.
- [38] M.M. Trexler, N.N. Thadhani, Mechanical properties of bulk metallic glasses, *Prog. Mater. Sci.* 55 (2010) 759–839. doi:10.1016/J.PMATSCI.2010.04.002.
- [39] M. Telford, The case for bulk metallic glass, *Mater. Today.* 7 (2004) 36–43. doi:10.1016/S1369-7021(04)00124-5.
- [40] P. Tiberto, M. Baricco, E. Olivetti, R. Piccin, Magnetic Properties of Bulk Metallic Glasses, *Adv. Eng. Mater.* 9 (2007) 468–474. doi:10.1002/adem.200700050.
- [41] J. Basu, S. Ranganathan, Bulk metallic glasses: A new class of engineering materials, *Sadhana.* 28 (2003) 783–798. doi:10.1007/BF02706459.
- [42] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W.L. Johnson, A. Peker, Precious bulk metallic glasses for jewelry applications, *Mater. Sci. Eng. A.* 449–451 (2007) 235–238. doi:10.1016/J.MSEA.2006.02.301.
- [43] M.A. Gibson, N.M. Mykulowycz, J. Shim, R. Fontana, P. Schmitt, A. Roberts, J. Ketkaew, L. Shao, W. Chen, P. Bordeenithikasem, J.S. Myerberg, R. Fulop, M.D. Verminski, E.M. Sachs, Y.-M. Chiang, C.A. Schuh, A. John Hart, J. Schroers, 3D printing metals like thermoplastics: Fused filament fabrication of metallic glasses, *Mater. Today.* 21 (2018) 697–702. doi:10.1016/J.MATTOD.2018.07.001.
- [44] V.I. Tkatch, A.I. Limanovskii, S.N. Denisenko, S.G. Rassolov, The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling, *Mater. Sci. Eng. A.* 323 (2002) 91–96. doi:10.1016/S0921-5093(01)01346-6.
- [45] A.A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, P. Bała, Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons, *J. Mater. Process. Technol.* 264

- (2019) 377–381. doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2018.09.028.
- [46] Principles of X-ray Diffraction, in: Thin Film Anal. by X-Ray Scatt., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2006: pp. 1–40. doi:10.1002/3527607595.ch1.
- [47] D. McMullan, Scanning electron microscopy 1928-1965, *Scanning*. 17 (2006) 175–185. doi:10.1002/sca.4950170309.
- [48] C.A. Volkert, A.M. Minor, Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining, *MRS Bull.* 32 (2007) 389–399. doi:10.1557/mrs2007.62.
- [49] R.F.W. Pease, W.C. Nixon, High resolution scanning electron microscopy, *J. Sci. Instrum.* 42 (1965) 81–85. doi:10.1088/0950-7671/42/2/305.
- [50] C. Liu, E. Pineda, D. Crespo, C. Liu, E. Pineda, D. Crespo, Mechanical Relaxation of Metallic Glasses: An Overview of Experimental Data and Theoretical Models, *Metals (Basel)*. 5 (2015) 1073–1111. doi:10.3390/met5021073.
- [51] P.A. Kelly, Solid Mechanics: Viscoelasticity, (2015) 342. http://homepages.engineering.auckland.ac.nz/~pkel015/SolidMechanicsBooks/Part_I/BookS_M_Part_I/10_Viscoelasticity/10_Viscoelasticity_Complete.pdf.
- [52] Z.F. Zhao, P. Wen, C.H. Shek, W.H. Wang, Measurements of slow β -relaxations in metallic glasses and supercooled liquids, *Phys. Rev. B.* 75 (2007) 174201. doi:10.1103/PhysRevB.75.174201.
- [53] J.M. Pelletier, Dynamic mechanical properties in a Zr_{46.8}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{27.5} bulk metallic glass, *J. Alloys Compd.* 393 (2005) 223–230. doi:10.1016/J.JALLCOM.2004.08.098.
- [54] J.C. Qiao, J.M. Pelletier, Mechanical relaxation in a Zr-based bulk metallic glass: Analysis based on physical models, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 033518. doi:10.1063/1.4745019.
- [55] R.S. Lakes, Viscoelastic Solids (1998)., n.d. <https://books.google.es/books?id=mIVHDwAAQBAJ&dq=Debye+exponential&hl=ca> (accessed May 12, 2019).
- [56] C.. Angell, Simulation of glasses and glass-forming liquids after two decades: some perspectives, *Comput. Mater. Sci.* 4 (1995) 285–291. doi:10.1016/0927-0256(95)00041-3.
- [57] N.A. Mauro, M. Blodgett, M.L. Johnson, A.J. Vogt, K.F. Kelton, A structural signature of liquid fragility, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4616. doi:10.1038/ncomms5616.
- [58] A. Nogales, A. Fluerasu, X Ray Photon Correlation Spectroscopy for the study of polymer dynamics, *Eur. Polym. J.* 81 (2016) 494–504. doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2016.03.032.
- [59] A. Madsen, R.L. Leheny, H. Guo, M. Sprung, O. Czakkel, Beyond simple exponential correlation functions and equilibrium dynamics in x-ray photon correlation spectroscopy, *New J. Phys.* 12 (2010) 055001. doi:10.1088/1367-2630/12/5/055001.

Consulta de páginas web:

- FUNCIONAMIENTO Y CARACTERÍSTICAS DEL ARC MELTER Y EL MELT SPINNER:

www.edmund-buehler.de

- DESCRIPCIÓN DE EQUIPOS PRESENTES EN EL LABORATORIO DEL GRUPO DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES:

<http://mie.esab.upc.es/mmn/equips>

- MANUAL Y CARACTERÍSTICAS DEL DMA:

www.tainstruments.com

- REFERENCIA 51, PROVINIENTE DEL LIBRO “Solid Mechanics Part I”, DESCRIPCIÓN DE LA VISCOELASTICIDAD (Material didáctico de la universidad de Auckland, Nueva Zelanda):

http://homepages.engineering.auckland.ac.nz/~pkel015/SolidMechanicsBooks/Part_I/index.html

- FUNDAMENTOS FÍSICOS DE LAS ESTRUCTURAS MOLECULARES:

<https://gl.carnegiescience.edu>

- ELABORACIÓN DE CINTAS AMORFAS POR SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA DE UNA ALEACIÓN:

<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/6299763.pdf>

- INFORMACIÓN SOBRE FUNCIONAMIENTO Y CARACTERÍSTICAS DEL SINCROTRÓN DE GRENOBLE Y LA TÉCNICA DE ENSAYO XPCS (también fuente de la figura 4.17)

<http://www.esrf.eu/home/education/what-is-the-esrf/how-does-the-esrf-work.html>

- INFORMACIÓN SOBRE ENSAYO XRD, ENSAYO SEM Y SOBRE EL “CENTRE DE RECERCA EN CIÈNCIA I ENGINYERIA MUTI-ESCALA DE BARCELONA”:

<https://multiscale.upc.edu/ca/benvingut>

- MANUAL DE BUENAS PRÁCTICAS MINISTERIO DE TRABAJO Y ASUNTOS SOCIALES DE ESPAÑA (NTP198: Gases comprimidos: Identificación de botellas):

http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/101a200/ntp_198.pdf

- Asistencia a la conferencia titulada “*Structural relaxation seen on metallic glass-forming droplets*”, ofrecida por el Dr. Fan Yang, procedente del Institute of Materials Physics in Space, German Aerospace Center, el jueves 9 de mayo de 2019, en el Institut de Tècniques Energètiques del Campus Diagonal Besós, en la sala polivalente del edificio C.

***** PÁGINA EN BLANCO *****

Anexo A: Índice de figuras, tablas i ecuaciones

En el siguiente apartado se muestra la relación de figuras, tablas y ecuaciones empleadas para la elaboración del trabajo, incluyendo su texto descriptivo y referencia asociada, si es el caso.

A1. Índice de figuras

Figura3.1. Ejemplo de estructura molecular cristalina y vítrea en el caso de un vidrio convencional de óxido de silicio[16].

Figura3.2. Diagrama general de relación entre el estado del material, su temperatura y cualquiera de las propiedades de energía, entropía o volumen [16].

Figura3.3. Ejemplo de diagramas Tiempo-Temperatura-Transformación (TTT) para diferentes aleaciones de vidrios metálicos: a) $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [22]; b) $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ [23].

Figura3.4. Relación entre factores Trg y Tx contrastados con la velocidad de enfriamiento Rc y el espesor máximo obtenido Zc[27].

Figura3.5. Relación entre el factor Υ , la velocidad de enfriamiento y el espesor máximo obtenido Zc[29].

Figura3.6. Entalpías relativas de varios sólidos y alcance energético de diferentes estados metálicos a temperatura ambiente [30].

Figura3.7. Relación entre el módulo de Young (GPa) y la tensión máxima admitida (MPa) para diferentes aleaciones cristalinas y amorfas [27].

Figura3.8. Relación entre las diferentes temperaturas de experimentación para la curva tensión-deformación del vidrio metálico Vitreloy 1, en un ensayo de compresión [38].

Figura3.9. Curva de histéresis de un aleación con base de Nd (AM) frente a una aleación con base de Cu (CM). Ambas tienen aplicadas previamente un recocido a 350°C [40].

Figura3.10. Microactuador mecánico realizado con vidrio metálico [36].

Figura4.1. Arc Melter perteneciente al laboratorio de caracterización de materiales de la EEBE.

Figura 4.2. Demostración gráfica respecto al funcionamiento del Melt Spinner (Adaptación de ref. [45]).

Figura 4.3. Melt Spinner perteneciente al laboratorio de caracterización de materiales de la EEBE.

Figura 4.4. Cintas obtenidas mediante sistema Melt Spinner. a) Cintas continuas originales con espesores dispares. b) Cintas cortadas a medida y seleccionadas para los ensayos.

Figura 4.5. Esquema relativo a la difracción de los rayos X en un ensayo XRD [46].

Figura 4.6. Distribución de la intensidad resultante en el ensayo XRD, en función del ángulo de incidencia de los rayos X, para diferentes estados de la materia [16].

Figura 4.7. Muestra utilizada para el ensayo XRD en el presente estudio (CAMBIAR IMAGEN).

Figura 4.8. Esquema de funcionamiento de un microscopio FIB-SEM (Ambos se encuentran en el mismo dispositivo). En el caso del microscopio FIB (Focussed Ion Beam), los impactos se realizan utilizando iones de Galio, mientras que en el caso del SEM se emplean electrones [48].

Figura 4.9. Visualización de imágenes mediante detección de electrones secundarios. a) cristales de carbono sobre una superficie de AuPd, con resolución de 1kV. b) Cristal cúbico hallado en composición de MgO, con un aumento de 800.000x [49].

Figura 4.10. Dispositivo de análisis DMA, propiedad del grupo de caracterización de materiales de la EEBE.

Figura 4.11. A la izquierda, relación entre el desplazamiento aplicado (strain) y la tensión/fuerza resultante que proyecta la muestra sobre las mordazas (stress) [50]. A la derecha, diagrama de un ensayo real donde se puede apreciar la relación directa entre ambas y los diferentes tipos de deformaciones, relativas a la función de elongación (función azul). La línea verde es la rampa de temperatura, mientras que la línea marrón es la función de fuerza resultante.

Figura 4.12. Modelo de Maxwell para el comportamiento de un sólido viscoelástico [51].

Figura 4.13. Comparativa entre distribución exponencial de Debye y exponencial KWW con diferentes beta [55].

Figura 4.14. Resultados de ensayo de relajación (puntos azules), con ajuste KWW añadido (línea roja).

Figura 4.15. Gráfico tau-tiempo para el estudio del material $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ [2].

Figura 4.16. Gráfico de fragilidad líquida de Angell donde se compara la viscosidad, o las velocidades de relajación, con la relación de temperatura (T_g/T), exclusiva para los líquidos sobreenfriados [57].

Figura 4.17. Imagen aérea del acelerador de partículas de Grenoble, Francia [Imagen extraída de la página web oficial del sincrotrón de Grenoble].

Figura 4.18. Muestra del funcionamiento del ensayo XPCS. En a) se puede ver cómo se toman los diferentes patrones, mientras que en b) se observa la función de relajación obtenida [58]

Figura 4.19. Correlación de dos tiempos (patrón promedio), para diferentes temperaturas, obtenidos es el estudio de un nanocompuesto hidrogel [58].

Figura 5.1. Gráfica obtenida en el ensayo XRD, con el patrón de difracción resultante.

Figura 5.2. Análisis SEM de la muestra de PdNiP virgen. Aumento de 741.000x. Plano general.

Figuras 5.3. Detalle ampliado del análisis SEM en figura anterior. Aumentos de 1.812.000x y 5.000.000x respectivamente. Se aprecia, claramente, ausencia de cristalización. Planos de detalle.

Figura 5.4. Análisis SEM de la muestra de PdNiP tratada. Aumento de 722.000x. Plano general.

Figuras 5.5. Detalle ampliado del análisis SEM en figura anterior. Aumentos de 1.729.000x y 10.000.000x respectivamente. Se aprecia, claramente, ausencia de cristalización. Planos de detalle.

Figura 5.6. Patrón de los ensayos realizados en DMA. Se muestran las dos variables controladas (temperatura y longitud), y la variable obtenida (Fuerza).

Figura 5.7. Curvas de relajación en relación al tiempo, para distintas temperaturas. Datos experimentales (símbolos) y ajustes a una función KWW (líneas).

Figura 5.8. Curvas de relajación en relación al tiempo, para distintos estados vítreos.

Figura 5.9. Curvas de relajación en relación al tiempo, para distintos diferenciales de temperatura. Datos experimentales (símbolos) y ajustes a una función KWW (líneas).

Figura 5.10. Gráfico de tiempo de relajación (τ) frente a temperatura para el ensayo dinámico, realizado con DMA, del material PdNiP. Entre 520K y 550K se exponen las diferencias según la velocidad de enfriamiento.

Figura 5.11. Gráfico de tiempo de relajación (τ) frente a temperatura para el ensayo dinámico, realizado con DMA, del material PdNiP. Se distribuyen dos tipos de muestras distintas: tratadas térmicamente y no tratadas.

Figura 5.12. Gráfico de evolución del parámetro Beta a lo largo del tiempo. Contrastado con las diferentes velocidades de enfriamiento.

Figura 5.13. Comparativa entre resultados relativos a la velocidad de relajación obtenidos en ensayos DMA y los resultados obtenidos en los ensayos XPCS.

Figura 5.14. Comparativa entre resultados relativos a la velocidad de relajación obtenidos en ensayos DMA y los resultados obtenidos en los ensayos XPCS. Figura igual a figura 5.13, pero aplicando un ajuste asintótico a los resultados del DMA. Los resultados de ajuste se pueden ver en el anexo D.

Figura 6.1. Normativa de colores de las bombonas de gas oxidante y/o inerte [Obtenida de la guía de buenas prácticas “NTP198: Gases comprimidos” del Ministerio de Trabajo y asuntos sociales de España].

Figura C.1. Tabla de protocolo seguido en el ensayo XPCS.

Figura C.2. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo XPCS.

Figura D.1. Tabla de protocolo seguido en el ensayo DMA.

Figura D.2. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo DMA.

Figura D.3. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo DMA.

Figura D.4. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo DMA a partir del ajuste con asíntota.

A2. Índice de tablas

Tabla 3.1. Diferentes composiciones de BMG y su año de creación 1974-2003[11].

Tabla 5.1. Valores de velocidad de relajación (τ), para los distintos casos de la figura 5.8.

Tabla 5.2. Valores de velocidad de relajación (τ), para los distintos casos de la figura 5.9.

Tabla 5.3. Valores de B , m y T_0 relacionados con la ecuación de la gráfica VFT. Comparativa con los resultados de Zhao (2007) y porcentajes de diferencia.

Tabla 5.4. Porcentajes de deformación elástica y visco-elástica según temperatura.

Tabla 8.1. Costes derivados de los recursos humanos empleados. *Valores obtenidos de la página web oficial del *Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria multiescala de Barcelona*.

Tabla 8.2. Costes derivados del uso de máquinas externas al laboratorio propio. *Valores obtenidos de la página web oficial del *Centre de Recerca en Ciència i Enginyeria multiescala de Barcelona*.

Tabla 8.3. Costes derivados de la compra de materia prima para realizar las muestras.

Tabla 8.4. Costes derivados de la compra otros materiales.

Tabla 8.5. Totalización de los costes y cantidad final.

A3. Índice de ecuaciones

| | |
|--|-----------|
| $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta(U + pV) - T\Delta S$ | (Ec. 3.1) |
| $T_{rg} = \frac{T_g}{T_m}$ | (Ec. 3.2) |
| $\Delta T_x = T_x - T_g$ | (Ec. 3.3) |
| $\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_{liq}}$ | (Ec. 3.4) |
| $f(t) = \exp^{-(t/\tau)}$ | (Ec. 4.1) |
| $f(t) = \exp^{-(t/\tau)^\beta}$ | (Ec. 4.2) |
| $\tau(T) = \tau_0 \exp^{B/(T-T_0)}$ | (Ec. 4.3) |
| $m = \frac{BT_g}{(T_g - T_0)^2 \ln 10}$ | (Ec. 4.4) |
| $f(t) = (1 - c) \exp^{-(t/\tau)^\beta} + c$ | (Ec. 5.1) |

Anexo B: Relación de ensayos realizados con DMA

| Nº ensayo | Fecha final | Nº Muestra | Tipo ensayo | Secuencia T | t (min) | Observaciones | Resultados |
|-----------|-------------|------------|--------------------|--|---------|---|------------|
| 1 | 15/01/2019 | 0 | TT 250C | 25-250-100 | 376 | Resultados óptimos en tratamiento térmico | OK |
| 2 | 15/01/2019 | 0 | TT 450C | 25-450-100 | 304 | Rotura a 324,12C | NOK |
| 3 | 16/01/2019 | 1 | TT 250C | 25-250-100 | 189 | Ascenso y descenso a 2C/min** | OK |
| 4 | 21/01/2019 | 1 | R_Tc | 25-30 | 455 | discontinuidades en la relajación | NOK |
| 5 | 30/01/2019 | 1 | R_Tc (as quenched) | 25-100 | 460 | discontinuidades en la relajación | NOK |
| 6 | 30/01/2019 | 1 | R_Tc | 25-100 | 359 | discontinuidades en la relajación | NOK |
| 7 | 30/01/2019 | 1 | R_Tc | 25-100 | 460 | discontinuidades en la relajación | NOK |
| 8 | 01/02/2019 | 1 | R_Tc | 25-200 | 460 | discontinuidades en la relajación | NOK |
| 9 | 04/02/2019 | 2 | TT 160C | 25-160 | 69 | No queda suficiente erguida | NOK |
| 10 | 04/02/2019 | 2 | TT 250C | 25-250-100 | 181 | ** | OK |
| 11 | 05/02/2019 | 2 | R_Tc (as quenched) | 25-100-150-200 | 1440 | *Todavía presenta algunas irregularidades en Temp | OK |
| 12 | 06/02/2019 | 2 | R_Tc | 25-100-150-200 | 1505 | Resultados igual que anterior | OK |
| 13 | 07/02/2019 | 3 | TT 250C | 25-250-100 | 187 | ** | OK |
| 14 | 08/02/2019 | 3 | R_Tc (as quenched) | 25-100 | 193 | Finalización de gas: ensayo interrumpido involuntariamente | NOK |
| 15 | 15/02/2019 | 3 | R_Tc (as quenched) | 25-100-150-200-225-250-260-270-280-290 | 2357 | Se determina hacer isotérmico de 25mins antes de relajación | OK |
| 16 | 16/02/2019 | 3 | R_Tc | 25-290-280-270-260-250 | 1159 | | OK |
| 17 | 16/02/2019 | 3 | R_Tc | 25-290-280-270-260-250 | 1159 | Resultados igual que anterior | OK |
| 18 | 01/03/2019 | 3 | R_Rc | 25-250-290-295-290-250-290-250-290-250 | 1416 | Rc de 5, 1 y 0.1 K/min. Ensayo interrumpido antes de final | OK |
| 19 | 06/03/2019 | 3 | R_Rc | 25-290-260-290-260-290- | 1129 | Rc de 5, 1 y 0.1 K/min. | OK |

| 260 | | | | | | | |
|-----|------------|---|------------------|--------------------------------|------|--|-----|
| | | | | | | | |
| 20 | 23/03/2019 | 3 | R_Rc | 25-290-270-290-270-290-270-290 | 1080 | Rc de 5, 1 y 0.1 K/min. | OK |
| 21 | 25/03/2019 | 4 | TT 250C | 25-250-100 | 187 | ** | OK |
| 22 | 25/03/2019 | 4 | R_Rc | 25-[290-250(x3)]-[290-260(x3)] | 56 | La muestra se deteriora y estropea_No queda erguida | NOK |
| 23 | 26/03/2019 | 5 | TT 250C | 25-250-100 | 187 | ** | OK |
| 24 | 28/03/2019 | 5 | R_Rc | 25-[290-250(x3)]-[290-260(x3)] | 2671 | Rc de 5, 1 y 0.1 K/min. | OK |
| 25 | 28/03/2019 | 5 | R_Rc | 295-270-295-270-295 | 634 | Rc de 5 y 1 K/min. (Se finaliza bombona antes de 0.1K/min) | OK |
| 26 | 02/04/2019 | 5 | R_Rc | 295-270-295-250-295-260 | 1313 | Rc de 0.1K/min para 270C. Ensayos de 300min (250C y 260C) | OK |
| 27 | 04/04/2019 | 6 | TT 250C | 25-250-50 | 212 | ** | OK |
| 28 | 05/04/2019 | 6 | R_Tc | 25-100-150-200-250-50 | 1166 | Primer ensayo de correlación | OK |
| 29 | 06/04/2019 | 6 | R_Tc | 25-300-270-300-270 | 1072 | Para 270C: 5 y 0.1K/min. Subidas a 300C a 5K/min | OK |
| 30 | 09/04/2019 | 7 | TT 250C | 25-250-50 | 212 | ** | OK |
| 31 | 10/04/2019 | 7 | R_Tc | 25-100-150-200-250-50 | 1160 | Resultados no coherentes: Static Force demasiado baja | NOK |
| 32 | 11/04/2019 | 7 | R_Tc | 25-300-270 | 485 | Resultados no coherentes: Static Force demasiado baja | NOK |
| 33 | 23/04/2019 | 8 | TT 250C | 25-250-50 | 212 | ** | OK |
| 34 | 24/04/2019 | 8 | R_Tc | 25-100-150-200-250-50 | 1161 | Resultados no coherentes: Static Force demasiado baja | NOK |
| 35 | 25/04/2019 | 9 | TT 250C | 25-250-50 | 211 | ** | OK |
| 36 | 25/04/2019 | 9 | Ensayo de prueba | 25-80 | 2 | Se ajusta la mordaza, ya que la muestra patina | OK |
| 37 | 26/04/2019 | 9 | R_Tc | 25-100-150-200-250-50 | 1158 | Problema arreglado: resultados ajustados a ensayo 28 | OK |

| | | | | | | | |
|----|------------|----|---------|--|------|--|-----|
| 38 | 01/05/2019 | 9 | R_Tc | 25-300-250-300-260-300-270-300-301-302-303-304-305 | 1041 | Análisis del descenso de la velocidad de relajación Tau | OK |
| 39 | 03/05/2019 | 9 | R_Tc | 25-304-305-306-307-308-309-310 | 344 | Análisis del descenso de la velocidad de relajación Tau | OK |
| 40 | 06/05/2019 | 9 | R_Tc | 25-310-311-312-313-314-315 | 297 | Análisis del descenso de la velocidad de relajación Tau | OK |
| 41 | 06/05/2019 | 9 | R_Tc | 25-316-317-318-319-320-321-322-323-324-325 | 329 | Mordaza cede en 322C. No se hacen lecturas de 323 hacia arriba | OK |
| 42 | 07/05/2019 | 10 | R_Tc | 25-324 | 46 | Mordaza cede en primer intento | NOK |
| 43 | 08/05/2019 | 11 | R_Tc | 25-320 | 48 | Mordaza cede en primer intento | NOK |
| 44 | 14/05/2019 | 12 | TT 250C | 25-250-50 | 212 | ** | OK |
| 45 | 16/05/2019 | 12 | R_Tc | 25-300-280-300-280-295-297.5-302.5-305-307.5-310-312.5-315 | 1509 | Resultados similares a ensayo 41 | OK |
| 46 | 16/05/2019 | 12 | R_Tc | 25-300-280-297.5-302.5-305-307.5-310-312.5-315 | 773 | Resultados similares a ensayo 42 | OK |

Tipo de ensayo

| | |
|------|--|
| TT | Tratamiento térmico |
| R_Tc | Relajación a temperatura constante |
| R_Rc | Relajación a Temp constante con diferentes cooling rates |

| | |
|-----------------------|-------|
| TOTAL MINUTOS ENSAYO: | 31636 |
| TOTAL HORAS ENSAYO: | 1318 |
| TOTAL DÍAS ENSAYO: | 55 |

| | |
|--|------|
| MINUTOS DE DURACIÓN DE UNA BOMBONA NITRÓGENO | 3250 |
| TOTAL BOMBONAS NITRÓGENO: | 10 |

*Incluyendo pérdidas

***** PÁGINA EN BLANCO *****

Anexo C: Protocolo y resultados XPCS experimentales

Los resultados mostrados en éste apartado hacen referencia al protocolo y resultados obtenidos en los ensayos XPCS realizados en sincrotrón, para correlación con los datos obtenidos en DMA. Los resultados mostrados a continuación son los que se muestran de manera gráfica en todas las figuras del apartado “5.4. Dispersión de Rayos X coherentes”, las cuales son las figuras 5.13 y 5.14.

| Paso | Protocolo | Tiempo invertido en el proceso (min) |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1 | Tratamiento térmico a 523K durante 6 horas | 360 |
| 2 | Ensayo - Observación de dinámicas a 290K | 300 |
| 3 | Estabilización a 373K | 360 |
| 4 | Ensayo - Observación de dinámicas a 373K | 329 |
| 5 | Estabilización a 423K | 39 |
| 6 | Ensayo - Observación de dinámicas a 423K | 220 |
| 7 | Estabilización a 473K | 8 |
| 8 | Ensayo - Observación de dinámicas a 473K | 202 |
| 9 | Estabilización a 523K | 395 |
| 10 | Ensayo - Observación de dinámicas a 523K | 465 |
| 11 | Estabilización a 543K *(volviendo de 573K) | 10 |
| 12 | Ensayo - Observación de dinámicas a 543K | 30 |
| Tiempo total de ensayo (min): | | 2718 |

Figura C.1. Tabla de protocolo seguido en el ensayo XPCS.

En la tabla de protocolo se puede ver la secuencia seguida en el ensayo XPCS, con sus tiempos de espera, lo cuales pueden haber provocado envejecimiento; este fenómeno puede verse en la figura C.2, donde se aprecian los resultados de tres valores de Tau para la misma temperatura, en diferentes momentos del ensayo.

| Resultados | |
|-----------------|----------|
| Temperatura (K) | Tau (s) |
| 290 | 25808.53 |
| 373 | 4082.73 |
| 423 | 1566.68 |
| 473 | 93.41 |
| 473 | 179.27 |
| 473 | 240.79 |
| 523 | 2358.21 |
| 543 | 1533.35 |

Figura C.2. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo XPCS.

***** PÁGINA EN BLANCO *****

Anexo D: Protocolo y resultados DMA experimental

Los resultados mostrados en éste apartado hacen referencia al protocolo y resultados obtenidos en los ensayos DMA relativos a la correlación con los datos obtenidos en XPCS. Los resultados mostrados a continuación son los que se muestran de manera gráfica en todas las figuras del apartado “5.4. Dispersión de Rayos X coherentes”, las cuales son las figuras 5.13 y 5.14.

| Paso | Protocolo | Tiempo invertido en el proceso (min) |
|--------------------------------------|--|--------------------------------------|
| 1 | Tratamiento térmico a 523K durante 6 horas | 360 |
| 2 | Estabilización a 373K | 30 |
| 3 | Ensayo - Observación de dinámicas a 373K | 240 |
| 4 | Estabilización a 423K | 30 |
| 5 | Ensayo - Observación de dinámicas a 423K | 180 |
| 6 | Estabilización a 473K | 30 |
| 7 | Ensayo - Observación de dinámicas a 473K | 180 |
| 8 | Estabilización a 523K | 30 |
| 9 | Ensayo - Observación de dinámicas a 523K | 360 |
| 10 | Estabilización a 543K *(volviendo de 573K) | 30 |
| 11 | Ensayo - Observación de dinámicas a 543K | 300 |
| Tiempo total de ensayo (min): | | 1770 |

Figura D.1. Tabla de protocolo seguido en el ensayo DMA.

En la tabla de protocolo se puede ver la secuencia seguida en el ensayo DMA, con sus tiempos de espera, lo cuales pueden haber provocado envejecimiento. Se puede ver cómo los tiempos de espera son inferiores que en el ensayo de XPCS, puesto que no se han podido reproducir tiempos de espera tan largos por limitación del suministro finito de nitrógeno.

| ENSAYO 1 | | |
|-------------|------------|------------|
| Temperatura | Tau up | Error ± |
| 100 | 500 | 0 |
| 100 | 27827,4 | 0 |
| 150 | 55306369,8 | 24472986,9 |
| 200 | 278878,4 | 67013,8 |
| 200 | 207465,9 | 42236,3 |
| 250 | 6425,9 | 167 |
| 250 | 8353,5 | 282,4 |
| 270 | 483,3 | 7,3 |
| 270 | 1276,5 | 19,9 |
| 300 | 9,5 | 0,2 |
| 300 | 9,9 | 0,2 |

Figura D.2. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo DMA.

| ENSAYO 2 | | |
|-------------|------------|-------------|
| Temperatura | Tau up | Error \pm |
| 100 | No hallada | 0 |
| 100 | No hallada | 0 |
| 150 | 304717790 | 130064769 |
| 200 | 752644 | 196890 |
| 250 | 6022,8 | 143 |
| 250 | 7699,6 | 233,5 |

Figura D.3. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo DMA.

En la figura D.2 se puede ver los resultados de Tau hallados en el experimento DMA, siguiendo lo mejor posible el protocolo marcado por el ensayo XPCS, siendo ésta pauta la mostrada en la figura D.1. En la figura D.3 se realizó un ensayo complementario para comparar los resultados con los hallados en el experimento anterior; se debaten los resultados en el apartado correspondiente.

Finalmente, en la figura D.4 es posible apreciar los mismos resultados que en la figura D.2, pero aplicando una función que implica una asíntota donde la fuerza tienda a un valor por tiempo infinito. Tal y como se puede apreciar, para valores iguales o inferiores a 150°C no ha sido posible hallar resultados, mientras que, para valores superiores a la misma temperatura, los resultados varían de los calculados sin el uso de asíntota. El parámetro sigma corresponde con el valor de Tensión relativa en el que se ubica la asíntota, no pudiendo superar ése porcentaje de tensión en la relajación del material. Estos valores se pueden ver graficados en la figura 5.15.

| ENSAYO 1 (con ajuste) | | | | |
|-----------------------|---------|-------------|--------|-------------|
| Temperatura | Tau up | Error \pm | Sigma | Error \pm |
| 100 | 583,4* | 17,2* | 1,168* | 0,027* |
| 100 | 823,9* | 9,5* | 1,129* | 0,012* |
| 150 | 1329,1* | 34,2* | 0,871* | 0,012* |
| 200 | 432,4 | 25,9 | 0,842 | 0,003 |
| 200 | 526,3 | 36,3 | 0,83 | 0,003 |
| 250 | 3551,9 | 981,1 | 0,13 | 0,056 |
| 250 | 2468,5 | 594,2 | 0,243 | 0,041 |
| 270 | 1233,9 | 99,6 | 0,433 | 0,008 |

Figura D.4. Tabla de resultados obtenidos en el ensayo DMA a partir del ajuste con asíntota.

*Datos obtenidos a partir de ensayo con elongación provocada del 0,2% en muestra no tratada.